

ARTICLES PRINCIPAUX
recouvrant en tout la

THÈSE
DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS
PAR

Lauréano OLIVEROS
Ingénieur C.N.A.M., Assistant au C.N.A.M.

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SELS
D'ALKYL-3 METHYL-2 BENZOXAZOLIUM

Soutenue le 22 Avril 1971 devant la Commission d'Examen :

M. CADIOT	Président
M ^{lle} FICINI	{ Examineurs
M. WAHL	

ARTICLES PRINCIPAUX
recouvrant en tout la

THÈSE
DE DOCTORAT ÈS-SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE
A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

Lauréano OLIVEROS
Ingénieur C.N.A.M., Assistant au C.N.A.M.

POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

SUJET DE LA THÈSE : CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SELS
D'ALKYL-3 METHYL-2 BENZOXAZOLIUM

Soutenue le 22 Avril 1971 devant la Commission d'Examen :

M. CADIOT	Président
M ^{lle} FICINI	{ Examineurs
M. WAHL	



171
No 17, 18, 19
A 17, 18, 19

ARTICLES PRINCIPAUX
RECOUVREMENT EN TOUT LA

THÈSE

DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES
PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

PAR

LEONARD OLIVERO

Ingénieur C.N.R.S. Attaché au C.N.R.S.

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

Sujet de la thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SELS
D'ALUMINIUM ET DES COMPOSES DE L'ALUMINIUM

Soutenance le 22 Avril 1971 devant la Commission d'Examen

Président

M. CADIOT

M. BÉGIN

M. WATIL



A MON MAITRE

MONSIEUR HENRI WAHL

Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers

En témoignage de mon affection,

En témoignage de ma profonde reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556001_0021

Le travail a été effectué au laboratoire de Chimie
Générale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la
direction de Monsieur le Professeur VAILLANT.

Je suis très reconnaissant à mon Maître de
m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir proposé ce travail.
Ses directives avisées et ses encouragements m'ont permis de
accomplir cette tâche à bon port. Qu'il veuille bien trouver ici
l'expression de mes sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur GILLET m'a fait l'honneur de
présider mon Jury. Je suis heureux de lui exprimer mes profonds
remerciements.

Mademoiselle FICHI, Professeur à la Faculté des Sciences
de Paris, a bien voulu patronner cette thèse et me fait l'honneur
d'accepter de faire partie du Jury. Je la remercie très vivement
pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

Ma gratitude va également à Monsieur GHERIS,
Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers,
pour m'avoir fait passer de tant en tant dans cet Etablissement.

Je n'aurais garde d'oublier ici Mademoiselle LE ROUX,
chargée de Recherches au C.N.R.S., qui, par ses conseils éclairés,
m'a beaucoup aidé dans mon travail, ainsi que mes camarades du
laboratoire dont la sympathie m'a été particulièrement précieuse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Générale du Conservatoire National des Arts et Métiers sous la direction de Monsieur le Professeur WAHL.

Je suis infiniment reconnaissant à mon Maître de m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir proposé ce travail. Ses directives avisées et ses conseils bienveillants m'ont permis de mener cette tâche à bonne fin. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur CADIOT me fait l'honneur de présider mon Jury. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance.

Mademoiselle FICINI, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, a bien voulu patronner cette thèse et me fait l'honneur d'accepter de faire partie du Jury. Je la remercie très vivement pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail.

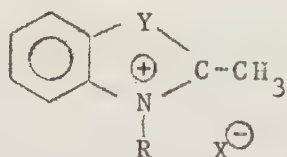
Ma gratitude va également à Monsieur GUERIN, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers, pour m'avoir fait nommer Assistant dans cet Etablissement.

Je n'aurai garde d'oublier ici Mademoiselle LE BRIS, Chargée de Recherches au C.N.R.S., qui, par ses conseils éclairés, m'a beaucoup aidé dans mon travail, ainsi que mes camarades de laboratoire dont la sympathie m'a été particulièrement précieuse.

- INTRODUCTION -

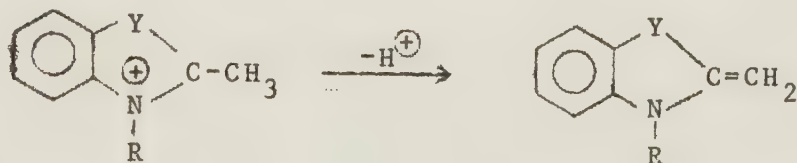
=====

La grande réactivité du groupe méthyle en α de l'azote des sels de benzazolum a été mise à profit depuis très longtemps pour la synthèse de matières colorantes et notamment des cyanines, largement utilisées dans la fabrication des surfaces photosensibles.



Plus récemment, WAHL et LE BRIS ont montré que l'action des diazoïques sur ces mêmes sels conduit à la formation de colorants disazoïques qui, en milieu acide, possèdent toutes les caractéristiques des formazanes.

Ces différentes réactions se font généralement en milieu basique et dans ces conditions le stade initial est très probablement la formation d'une "base méthylène" résultant de l'arrachement d'un proton sur le méthyle réactif du cation hétérocyclique :



Ces bases méthylènes ont été isolées récemment dans les séries du benzothiazole, benzosélénazole et benzimidazole mais ne sont pas connues, d'après nous, dans la série du benzoxazole. Ceci n'est pas la seule particularité des sels de méthyl-2 benzoxazolium. En effet, contrairement à leurs analogues sulfurés, séléniés et azotés qui sont stables en solution aqueuse, ces sels sont très facilement décomposés par l'eau avec ouverture de l'hétérocycle.

Sous la direction de Monsieur le Professeur WAHL, nous nous sommes attaché à étudier le comportement des sels de méthyl-2 benzoxazolium dans différents milieux et connaître ainsi les similitudes de comportement pouvant exister entre ces sels et ceux des séries analogues, notamment de méthyl-2 benzothiazolium qui ont été les plus étudiés.

Après avoir suivi la cinétique de leur hydrolyse par spectrophotométrie et potentiométrie, nous avons établi que les sels de méthyl-2 benzoxazolium subissent de profondes transformations en milieu basique anhydre. Ces résultats nous ont conduit à réaliser la double copulation des diazoïques sur le méthyle réactif de ces sels en solution aqueuse ainsi qu'à une meilleure compréhension de la formation de certaines carbocyanines.

Le plan de notre travail sur les sels de méthyl-2 benzoxazolium est le suivant :

- cinétique de l'hydrolyse
- formazanes
- comportement en milieu basique anhydre
- carbocyanines
- conclusion générale.

N° 484. — Étude des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

I. — Cinétique de l'hydrolyse,

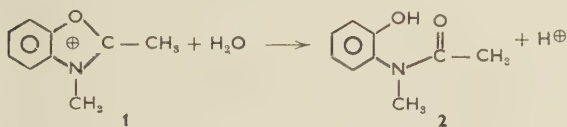
par Lauréano OLIVEROS et Henri WAHL.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de chimie générale, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 7.2.69.)

La cinétique d'hydrolyse des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium, étudiée par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, a permis de déterminer la constante de vitesse apparente en fonction du pH et de la température.

CLARK (1), le premier, a montré que si les sels de diméthyl-2,3 benzothiazolium sont stables en solution aqueuse, ceux de diméthyl-2,3 benzoxazolium s'hydrolysent assez rapidement avec ouverture du cycle et formation d'*o*-acétylméthylaminophénol selon :



Ceci est généralement admis dans la littérature (2, 3) mais aucune étude cinétique de cette hydrolyse n'avait été faite apparemment jusqu'ici. Dans la série du benzothiazole elle a été réalisée par H. VORSANGER (4) qui a montré que cette réaction exige une concentration suffisante d'ions OH⁻ tandis qu'en milieu acide la réaction inverse de cyclisation se produit, aboutissant à un équilibre en fonction du pH, dans un domaine limité de celui-ci.

L'évolution du pH en fonction du temps dans les solutions aqueuses des sels 1 nous prouve que leur hydrolyse s'effectue à une vitesse suffisamment petite pour pouvoir être mesurée et nous nous sommes proposés d'étudier la cinétique de cette réaction.

I. — Étude potentiométrique.

Les sels 1 présentent en solution aqueuse une acidité qui évolue avec le temps au fur et à mesure de l'hydrolyse selon l'équation globale indiquée plus haut.

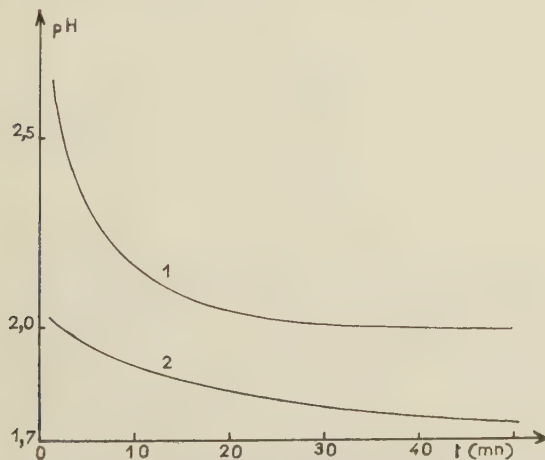


Fig. 1. — Hydrolyse des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium dans l'eau.

1: méthylsulfate, C = 1,50.10⁻² M;
2: sulfate acide, C = 1,46.10⁻² M.

L'ouverture de l'hétérocycle a été suivie par l'évolution du pH en fonction du temps dans des solutions aqueuses de deux sels d'anions différents: méthylsulfate et sulfate acide (fig. 1).

On remarque que la pente de la courbe, c'est-à-dire la vitesse d'hydrolyse, est plus grande dans le cas du méthylsulfate que dans celui du sulfate acide. Nous en avons déduit que cette vitesse d'hydrolyse devait être freinée par la présence d'ions H⁺, ce qui est d'ailleurs conforme à la loi d'action de masse.

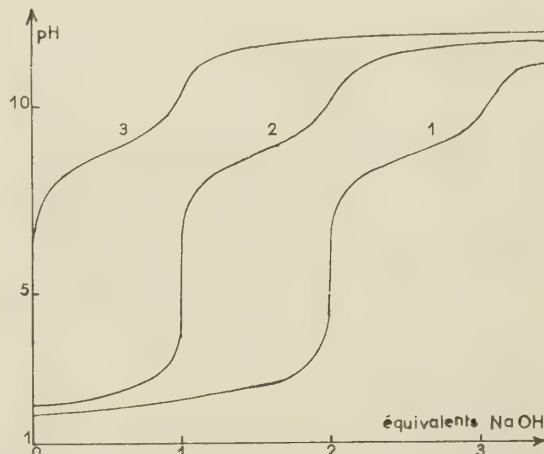


Fig. 2. — Neutralisation par la soude des solutions de deux sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium hydrolysés et du produit d'ouverture.

1: sulfate acide.
2: méthylsulfate.
3: *o*-acétylméthylaminophénol.

Les courbes de neutralisation par la soude des solutions de ces sels, une fois l'hydrolyse terminée, font apparaître deux acidités dues au cation. L'une est forte, l'autre est faible (fig. 2). Cette dernière correspond à la fonction phénol du produit d'ouverture ainsi qu'il résulte de la comparaison avec la courbe de neutralisation de l'*o*-acétylméthylaminophénol, et qui se traduit par l'équation suivante :



La constante de dissociation K_a de cette deuxième acidité s'écrit :

$$K_a = \frac{(\text{B}^+) \cdot \gamma_{\text{B}^+} \cdot (\text{H}^+) \cdot \gamma_{\text{H}^+}}{(\text{BH})}$$

où (B⁺) et (BH) représentent, respectivement, les concentrations de l'ion phénate et de la molécule d'*o*-acétylméthylaminophénol.

pK_a peut être obtenu à partir du pH de demi-neutralisation par la relation :

$$pK_a = pH_{1/2} - \log_{10} \gamma_{B^-}$$

Calcul de pK_a .

Les mesures ont été faites sur des solutions d'*o*-acétylméthylaminophénol pur et de sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium hydrolysés que l'on a neutralisés par des solutions de soude 0,1 N et 0,2 N.

Ces solutions sont maintenues à $23 \pm 0,2^\circ\text{C}$, sous atmosphère d'azote. Le coefficient d'activité γ_{B^-} a été calculé à l'aide des formules simplifiées de DEBYE et HÜCKEL. Dans les différentes mesures nous avons fait varier la force ionique μ par addition de quantités connues de NaCl.

C_0	$pH_{1/2}$	μ	$-\log_{10} \gamma_{B^-}$	pK_a
$5 \cdot 10^{-3}$ M	8,69	0,002 1	0,02	8,71
$1,21 \cdot 10^{-2}$ M	8,71	0,005 7	0,04	8,75
$9,75 \cdot 10^{-3}$ M	8,70	0,012 7	0,06	8,76
$1,46 \cdot 10^{-2}$ M	8,66	0,037 2	0,08	8,74
$1,12 \cdot 10^{-2}$ M	8,67	0,094	0,12	8,79

Soit, compte tenu de la précision du pH-mètre et des solutions de pH tampon ayant servi à l'étalonner :

$$pK_a = 8,75 \pm 0,04 \text{ à } 23^\circ\text{C}.$$

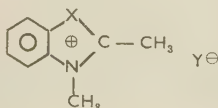
Cette valeur du pK_a de l'*o*-acétylméthylaminophénol prend une place logique dans le tableau comparatif suivant :

Acide	pK_a	Température	Réf.
Phénol	9,98 (a)	25 °C	(5)
<i>o</i> -aminophénol	9,71 (b)	24 °C	(5)
<i>o</i> -acétylméthylaminophénol ..	8,75 (c)	23 °C	
Thiophénol	6,5 (a')	25 °C	(5)
<i>o</i> -Aminothiophénol	6,22 (b')	25 °C	(4)
<i>o</i> -Acétylméthylaminothiophénol	5,60 (c')	25 °C	(4)

Si on compare les rapports $\frac{a}{c} = 1,14$ et $\frac{b}{c} = 1,11$ de la famille du phénol à ceux $\frac{a'}{c'} = 1,16$ et $\frac{b'}{c'} = 1,11$ de la famille du thiophénol, on voit qu'ils sont sensiblement identiques. La valeur de la constante de dissociation calculée est en bon accord avec celle des composés qui figurent sur ce tableau.

II. — Étude spectrophotométrique.

Si les spectres d'absorption dans l'ultraviolet et en solution aqueuse des sels d'onium du type :



sont bien connus pour $X = S, Se, N(CH_3)$ (3) il n'en est pas de même avec les sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium. Cela est dû à l'hydrolyse relativement rapide de cet hétérocycle. Or nous avons constaté que si dans l'eau et à la température ordinaire la vitesse d'ouverture est en effet grande, on peut néanmoins enregistrer le spectre d'absorption correspondant au sel quaternaire.

Nous avons préparé les sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium correspondant aux anions suivants :



et vérifié que l'anion n'intervient pas sur le spectre d'absorption propre au cation. D'autres auteurs ont déjà montré par ailleurs qu'il en est de même lorsque $X = S, Se, N(CH_3)$ et $C(CH_3)_2$ (3,6).

Spectres d'absorption du sulfate acide de diméthyl-2,3 benzoxazolium en solution aqueuse.

Les concentrations des solutions utilisées pour les mesures spectrophotométriques sont de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-4}$ M en sel quaternaire (cuves de 1 cm). Étant donné la rapidité de l'hydrolyse, les solutions ont été préparées par dissolution de la quantité nécessaire de sel quaternaire dans le volume requis de solvant. Dans ces conditions la concentration initiale n'est que très approximative. Mais cela n'a pas d'importance dans les calculs cinétiques puisqu'il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de cette concentration.

1) Dans l'acide chlorhydrique.

Comme on le verra plus loin dans l'étude cinétique, l'hydrolyse des sels est d'autant plus lente que le milieu est plus acide. Ainsi, dans l'acide chlorhydrique N, ces sels quaternaires s'hydrolysent très lentement et la variation du spectre qui en résulte n'est sensible qu'environ

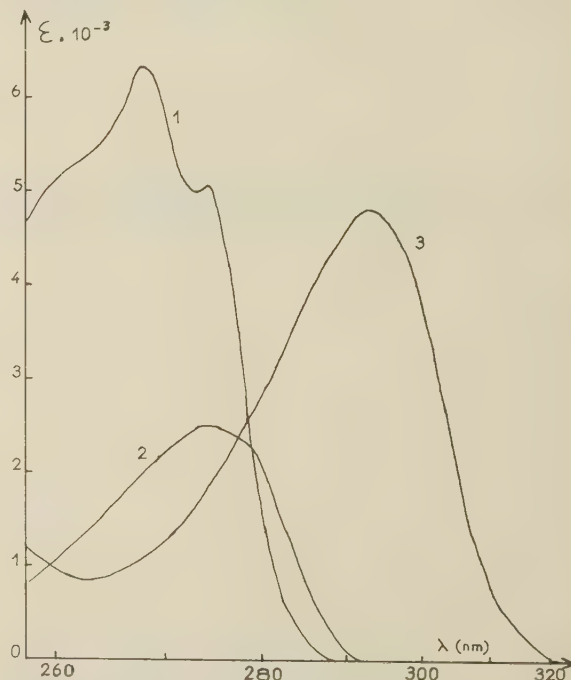


Fig. 3. — Spectres d'absorption.

- 1 : sel quaternaire (sulfate acide) dans HCl N. Spectre enregistré pendant que l'hydrolyse est encore négligeable.
2 : *o*-Acétylméthylaminophénol dans l'eau.
3 : *o*-Acétylméthylaminophénol dans NaOH 0,1 N.

une demi-heure après leur dissolution. De sorte que le spectre d'absorption enregistré pendant les premières minutes qui suivent la mise en solution peut être considéré comme étant celui du sel quaternaire non hydrolysé. Ce spectre (fig. 3) présente deux maximums aigus dont les caractéristiques sont :

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 268 \text{ nm}; & \lambda_m &= 274 \text{ nm}; \\ \varepsilon_m &= 6\,350. & \varepsilon_m &= 5\,050. \end{aligned}$$

Il est intéressant de comparer ce spectre à celui des ions analogues : deux pics semblables apparaissent dans le spectre du cation triméthyl-1,2,3 benzimidazolium ($\lambda_m = 277 \text{ nm}$, $\varepsilon_m = 8\,250$ et $\lambda_m = 270 \text{ nm}$, $\varepsilon_m = 7\,950$) alors qu'il n'y en a qu'un dans le cas des sels de diméthyl-2,3 benzothiazolium ($\lambda_m = 275 \text{ nm}$, $\varepsilon_m = 6\,330$) (3).

2) Dans l'eau.

On observe ici une variation assez rapide des spectres enregistrés en fonction du temps (fig. 4).

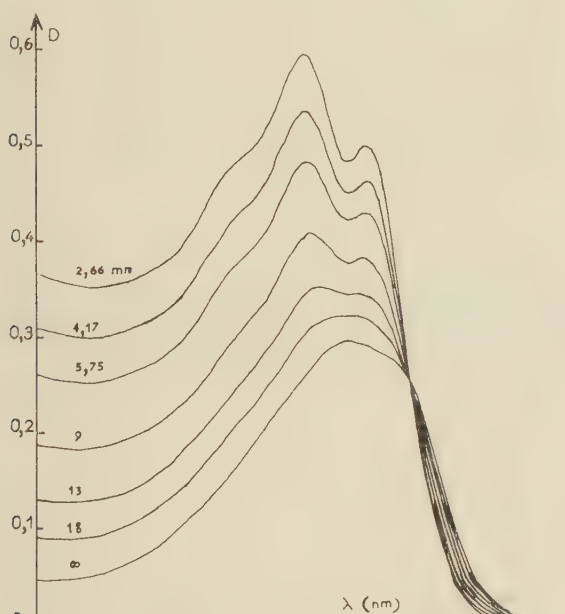


Fig. 4. — Spectre du sulfate acide dans l'eau : évolution en fonction du temps (en mn). $C = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La réaction d'hydrolyse peut être considérée comme totale en 40 mn à 23 °C. Le spectre final est celui de l'*o*-acétylméthylaminophénol dont les caractéristiques du maximum d'absorption dans l'eau sont (fig. 3) :

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 273 \text{ nm}; \\ \varepsilon_m &= 2\,500. \end{aligned}$$

Sur les premiers spectres de ce réseau on voit les deux maximums correspondant au cation benzoxazolium. Par extrapolation au temps zéro du plus important de ces deux pics lors de l'étude cinétique, on constate que ses caractéristiques sont les mêmes que celles données plus haut pour le spectre de ce même composé dans l'acide chlorhydrique normal.

3) Dans la soude.

Dans la soude 0,1 N la réaction d'hydrolyse est très rapide et le spectre enregistré est celui de l'*o*-acétylméthylaminophénol en milieu alcalin c'est-à-dire de l'ion phénate (fig. 3). La longueur d'onde et le coefficient d'extinction

moléculaire du maximum d'absorption de ce corps dans la soude 0,1 N sont :

$$\begin{aligned} \lambda_m &= 293 \text{ nm}; \\ \varepsilon_m &= 4\,800. \end{aligned}$$

4) En milieu aqueux tamponné.

Nous avons utilisé des solutions tampons dans une gamme de pH allant de 1 à 7. L'allure et les caractéristiques des spectres que l'on obtient avec ces différentes solutions sont celles des spectres enregistrés dans l'acide chlorhydrique ou dans l'eau. On remarque aussi que la position du point isobestique, qui se situe à 279 nm, ne varie pas avec le pH.

A pH 7 et à 23 °C l'hydrolyse, très rapide, est complète en moins de 10 mn après la mise en solution. Elle exige par contre plus de 10 h à pH 1. Pour $\text{pH} \geq 4$, il y a ouverture totale.

Cinétique de la réaction d'ouverture des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

On peut penser a priori que l'équation globale de la réaction est :



A[⊕] et B représentant respectivement l'ion quaternaire et l'*o*-acétylméthylaminophénol.

Les spectres correspondant aux deux formes A[⊕] et B étant différents, il nous est possible de suivre les variations de la concentration (A[⊕]) de sel quaternaire en fonction du temps et de calculer, s'il existe, l'ordre de la réaction par rapport au sel quaternaire.

Les solutions du sel quaternaire ainsi que celles du produit d'ouverture suivent la loi de LAMBERT-BEER. Dans ces conditions, si, par hypothèse, la réaction est du premier ordre par rapport au cation benzoxazolium, l'équation cinétique s'écrit :

$$\log_{10} (D_t - D_\infty) = \frac{k}{2,3} t + \log_{10} (D_0 - D_\infty)$$

où D₀, D_t et D_∞ sont, respectivement, à une longueur d'onde donnée, les densités optiques de la solution aux temps zéro, t et infini.

Cette relation nous permet, par extrapolation au temps zéro, de déterminer le spectre initial s'il n'est pas mesurable directement comme c'est le cas ici.

Nous avons choisi de faire tous nos calculs à la longueur d'onde de 268 nm parce que dans cette région du spectre les écarts (D_t - D_∞) sont les plus importants et qu'il n'y a pas d'absorption due à l'anion ni aux substances tampons utilisées. Les temps donnés sont ceux auxquels ont été notées, à 268 nm, les densités optiques correspondantes. Le temps zéro est celui de la mise en solution du sel quaternaire dans la solution aqueuse appropriée. Toutes les mesures, excepté lorsque la réaction dure plus d'une journée, ont été faites sans sortir les cuves de leur compartiment qui se trouve maintenu à 23 ± 0,2 °C.

Sauf spécification contraire, quand nous parlons d'un sel de diméthylbenzoxazolium, il s'agit du sulfate acide (peu hygroscopique tout comme le perchlorate mais plus soluble et de préparation plus aisée que ce dernier).

Résultats expérimentaux.

La réaction a été étudiée dans les milieux suivants : eau bidistillée, solutions tampons de pH 1 à pH 7 et dans l'acide chlorhydrique de concentration 10⁻² à 1 N. Dans tous ces milieux les courbes $\log_{10} (D_t - D_\infty) = f(t)$

sont des droites (fig. 5) et par conséquent la réaction est bien du premier ordre par rapport au sel quaternaire.

La constante de vitesse calculée dans chaque cas est une constante globale qui couvre les différentes réactions intermédiaires susceptibles d'intervenir dans cette réaction d'ouverture du cycle benzoxazolium. Cette constante sera appelée constante apparente et on l'écrira k_{ap} .

1) Dans l'eau.

La vitesse de la réaction d'ouverture a été mesurée avec cinq sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Anion	$k_{ap} \text{ mn}^{-1}$
$\text{SO}_4\text{H}^\ominus$	0,128
$\text{SO}_4\text{CH}_3^\ominus$	0,132
$\text{SO}_4\text{C}_2\text{H}_5^\ominus$	0,144
$\text{ClO}_4^\ominus$	0,144
$\text{I}^\ominus$	0,133

Les écarts constatés entre ces différentes valeurs de la constante de vitesse apparente n'apparaissent plus quand on suit la réaction en milieu tamponné. Et on peut donc admettre que la nature de l'anion n'a pas d'influence sensible sur la vitesse d'hydrolyse des sels 1.

2) En milieu tamponné.

Les solutions tampons utilisées ont été préparées à partir de solutions concentrées titrisols-tampons Merck. Elles sont composées de :

Substances tampons	Domaines de pH
Glycocolle-HCl	1
Citrate-HCl	2-3
Citrate-NaOH	5-6
Phosphates de K et de Na	7

Nous nous sommes aussi servis de solutions tampons acétate-acide acétique de pH 4,00 et 4,63.

En premier lieu, il a été vérifié que la constante de vitesse apparente ne varie pas avec la concentration initiale de sel quaternaire. Ces essais ont été faits avec le méthylsulfate de diméthylbenzoxazolium dans un milieu tamponné à pH 3.

Concentration du sel quaternaire	$k_{ap} \text{ mn}^{-1}$	pH mesuré après réaction
$1,30 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	0,108	3,00
$1,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,106	2,97
$6,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,102	2,85
$9,57 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,095	2,75

Une faible diminution de la valeur de k_{ap} apparaît aux fortes concentrations de sel quaternaire. Elle est attribuée au fait que le cation benzoxazolium se comporte en solution aqueuse comme un acide fort qui, s'il est trop concentré abaisse le pH du milieu même si celui-ci est tamponné. On peut donc dire que k_{ap} ne varie pas avec la concentration

initiale de réactif et l'ordre un de la réaction par rapport au sel quaternaire est bien un ordre vrai.

Cela montré, nous avons entrepris l'étude cinétique de l'ouverture du cycle benzoxazolium dans des solutions tampons.

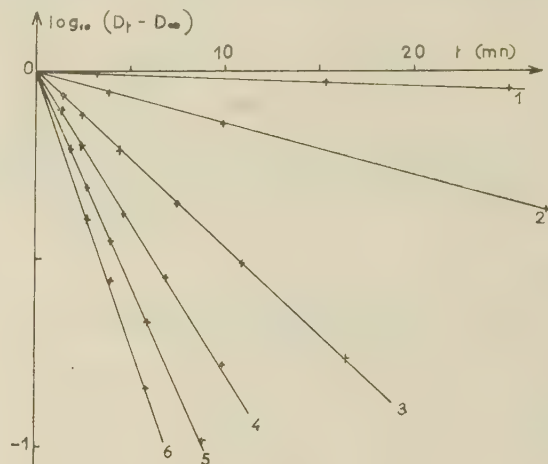


Fig. 5. — Courbes $\log_{10}(D_t - D_\infty) = f(t)$.

- 1 : pH = 1
- 2 : pH = 2
- 3 : pH = 3
- 4 : pH = 4
- 5 : pH = 5
- 6 : pH = 6

A partir des résultats expérimentaux, si on porte $k_{ap} = f(\text{pH})$, la courbe obtenue est très sensiblement une droite pour $2 \leq \text{pH} \leq 6$ (fig. 6).

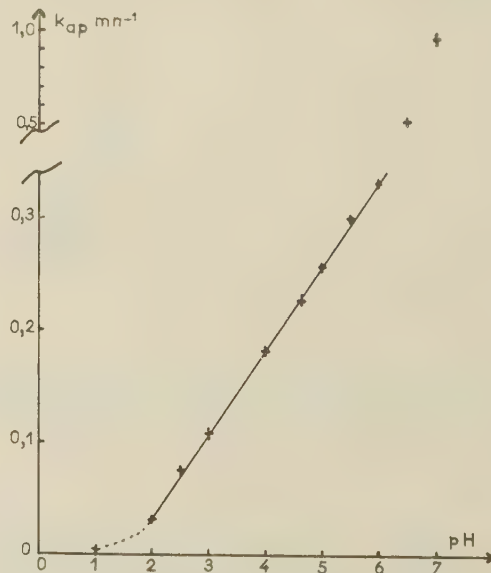


Fig. 6. — N. B. Noter le changement d'échelle des ordonnées pour $k_{ap} > 0,33$.

L'équation de la courbe expérimentale est :

$$k_{ap} = -0,12 + 0,075 \text{ pH} \quad \text{pour } 2 \leq \text{pH} \leq 6.$$

Cette expression quelque peu inattendue de la constante de vitesse apparente montre que les ions hydroxyle n'interviennent pas directement dans l'étape lente qui impose sa vitesse à la réaction. En effet, si la vitesse de la

réaction était du premier ordre par rapport aux ions $\text{OH}^\ominus$, sa variation serait, dans le domaine de pH considéré, de 1 à 10^4 . Certes, les ions hydroxyle jouent un rôle puisque la vitesse évolue avec leur concentration, mais leur intervention se situe apparemment sur les composés intermédiaires de cette réaction complexe. Par suite, on peut attribuer l'ouverture de l'hétérocycle à l'action de l'eau elle-même c'est-à-dire à une hydrolyse, contrairement au cas des sels de diméthyl-2,3 benzothiazolium dont la vitesse de la réaction d'ouverture est proportionnelle à la concentration des ions $\text{OH}^\ominus$ (4).

L'étude de la réaction dans des solvants contenant des quantités limitées d'eau apportera peut-être une réponse plus précise étayant un mécanisme réactionnel.

3) En milieu chlorhydrique.

L'hydrolyse des sels **1** dans l'acide chlorhydrique dépend de la concentration de celui-ci. En effet, en milieu suffisamment acide l'ouverture n'est pas totale, et, inversement, partant de l'o-acétylméthylaminophénol dans les mêmes conditions d'acidité on aboutit à une cyclisation partielle et au même résultat. Il y a donc un équilibre entre le sel quaternaire et le produit d'ouverture dans un domaine de pH inférieur à 1. A titre d'exemple: dans l'acide chlorhydrique normal l'équilibre s'établit à 23 °C au bout de 16 jours avec 45 % de sel quaternaire. Si un équilibre est encore décelable dans l'acide 0,5 N, la réaction d'ouverture est totale, à la précision de nos mesures, avec des concentrations égales ou inférieures à 0,1 N de HCl.

Énergie d'activation.

La variation de la vitesse d'hydrolyse du sulfate acide de diméthylbenzoxazolium avec la température a été étudiée entre 10 et 36 °C. Toutes les mesures ont été faites dans le même milieu (tampon citrate, pH 4).

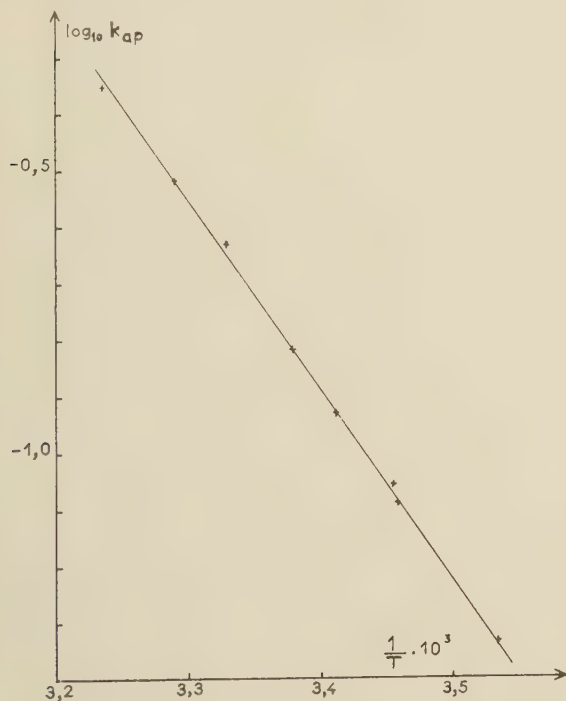


Fig. 7.

En traçant $\log_{10} k_{ap} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une droite (fig. 7) et par conséquent, dans le domaine de température

considéré, la constante de vitesse apparente suit bien la relation d'Arrhénius. La pente de cette droite nous permet de calculer l'énergie apparente d'activation qui est:

$$E_{ap} = 15,3 \text{ kcal. mole}^{-1}.$$

Cette valeur relativement faible de l'énergie d'activation peut expliquer la facilité avec laquelle s'hydrolysent les sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Toutes les solutions aqueuses utilisées ont été préparées à partir d'eau bidistillée bouillie.

Les déterminations du pH ont été faites avec un pH-mètre Tacussel TS 7.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK-2 A, le compartiment des cuves est maintenu à la température désirée $\pm 0,2$ °C à l'aide d'une circulation d'eau provenant d'un thermostat extérieur à l'appareil. Quand la réaction suivie est très rapide, on a seulement effectué des pointés à une longueur d'onde donnée. Dans les autres cas, les vitesses 1 ou 2 ont généralement été utilisées.

Les points de fusion ont été observés au banc Koffler.

Préparation des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Ces sels quaternaires sont tous plus ou moins hygroscopiques selon la nature de l'anion. Ainsi l'éthylsulfate et l'iodure sont extrêmement sensibles à l'humidité atmosphérique, le méthylsulfate l'est moins et le sulfate acide, de même que le perchlorate, le sont peu. Il est donc évident que ces produits doivent être séchés et conservés sous vide ou du moins dans une atmosphère rigoureusement sèche.

1) Méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Il est obtenu selon la technique de WAHL et LE BRIS (7), 66,5 g (0,5 mole) de méthyl-2 benzoxazole préparé par la méthode de THEILACKER (8) sont dissous dans 75 cm³ de trichloréthylène et on y ajoute 69 g (0,55 mole) de sulfate de diméthyle. La solution est laissée au repos, dans une fiole bouchée, deux jours à la température ambiante et deux jours au réfrigérateur. Le sel quaternaire cristallise lentement en aiguilles blanches. On filtre et lave le produit avec de l'acétone séchée. Le filtrat est évaporé à froid jusqu'à début de cristallisation. Cette deuxième fraction est lavée et séchée, comme la première, dans un exsiccateur sous vide. On obtient au total 121 g de sel quaternaire très pur (Rdt = 93 %) qui peut être recristallisé dans l'éthanol absolu sans que le point de fusion change: F = 117 °C.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_5\text{S}$:

Calc. % :	C 46,33	H 5,02	N 5,40	S 12,36
Tr. :	45,5	5,0	5,4	12,5.

2) Sulfate acide de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Il est obtenu à partir du méthylsulfate dont l'anion est hydrolysé par l'eau atmosphérique à chaud en sulfate acide selon:



5,2 g de méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium placés dans une capsule sont chauffés à 150 °C, à l'aide d'un bain d'huile, pendant 2 h. Le produit fond tout d'abord pour se prendre en masse ensuite. Le produit est dissous dans l'éthanol absolu et le sulfate acide cristallise. On obtient 2,7 g de cristaux blancs (Rdt = 55 %). F = 202 °C.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{S}$:

Calc. % :	C 44,08	H 4,49	N 5,71	S 13,06
Tr. :	44,2	4,5	5,8	13,0.

Remarque sur les sulfates de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Nous devons signaler une erreur rencontrée dans la littérature (9) et qui concerne ces sels.

Le sulfate acide ($F = 202^\circ\text{C}$) est décrit comme étant le méthylsulfate ($F = 117^\circ\text{C}$). Il suffit de regarder les courbes de neutralisation par la soude de ces deux sels hydrolysés (fig. 2) pour s'apercevoir de l'erreur. En effet, dans le cas du méthylsulfate on observe une acidité forte pour une acidité faible tandis qu'avec le sulfate acide ce sont deux acidités fortes pour une faible qui apparaissent. Les analyses élémentaires de ces deux sulfates que nous donnons ci-dessus correspondent bien pour chacun d'eux à la composition centésimale théorique.

En conclusion donc, le produit qui fond à 202°C est le sulfate acide et celui qui fond à 117°C est, lui, le méthylsulfate; ce qui a d'ailleurs été confirmé par la RMN.

3) Éthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Ce sel quaternaire résulte de l'alcoolyse de l'anion méthylsulfate, à chaud, par l'éthanol absolu selon :



5 g de méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium sont dissous dans 30 cm³ d'éthanol absolu. On chauffe à reflux pendant 2 h 30. Après refroidissement on laisse au réfrigérateur une nuit. Puis on ajoute, à la solution froide, peu à peu en agitant, de l'éther anhydre. Il cristallise l'éthylsulfate.

On en obtient 4 g (Rdt = 76 %). $F = 109^\circ\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_5\text{S}$:

Calc. % :	C 48,35	H 5,49	N 5,12	S 11,72
Tr. :	48,5	5,6	5,1	11,6.

4) Perchlorate de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

Il est obtenu par une réaction de double décomposition entre le méthylsulfate de diméthyl benzoxazolium et le perchlorate de sodium tout comme dans la référence (1) à partir de l'iodure. $F = 173^\circ\text{C}$ [Litt. : $F = 173^\circ\text{C}$ (1)].

5) Iodure de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

On le prépare par quaternation du méthyl-2 benzoxazole par l'iodure de méthyle à la température ambiante. La réaction est beaucoup plus lente que lorsqu'on opère à chaud, en autoclave. Mais le produit obtenu est plus stable et ne s'altère pas avec le temps comme c'est le cas quand il est préparé à chaud (1). 6,7 g (0,05 mole) de méthyl-2 benzoxazole et 8,9 g d'iodure de méthyle (25 % en excès) sont mélangés dans une ampoule qui est ensuite scellée. On laisse à la température ordinaire et à l'abri de la lumière. Après quelques semaines de réaction on casse l'ampoule et le produit, cristallisé en aiguilles très légèrement jaunes, est filtré et lavé avec de l'éther sec. Le rendement est de 74 % après 40 jours et de 51 % en 25 jours. Cet iodure se conserve parfaitement à l'abri de l'humidité. $F = 205^\circ\text{C}$ [litt. : $F = 196^\circ\text{C}$ (1)].

o-Acétylméthylaminophénol.

Ce produit se dépose cristallisé dans les solutions concentrées aqueuses des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium (1). $F = 152^\circ\text{C}$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) L. M. CLARK, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 232.
- (2) R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic compounds*, vol. 5, chap. 6, Wiley, New York, 1957.
- (3) Y. MARONI-BERNAUD, H. WAHL et P. MARONI, *Bull. Soc. chim.*, 1961, pp. 1741 et 1747.
- (4) H. VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1967, pp. 551, 556 et 2124.
- (5) A. ALBERT et E. P. SERJEANT, *Ionisation Constants of Acids and Bases*, Methuen and Co, London, 1962, pp. 130, 135 et 148.
- (6) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et G. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2868.
- (7) M. T. LE BRIS et H. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 1959, p. 343.
- (8) TREILACKER, *J. prakt. Chem.*, 1939, **153**, 54.
- (9) F. PIERROT, *Thèse*, Nancy, 1956.

IMPRIMERIE DURAND, 28-LUISANT, FRANCE (1969)
Directeur : Conseil d'Administration de la S.C.F. Autorisation S 7

N° 743. — Étude des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium.

II. — Formazanes,

par Lauréano OLIVEROS et Henri WAHL.

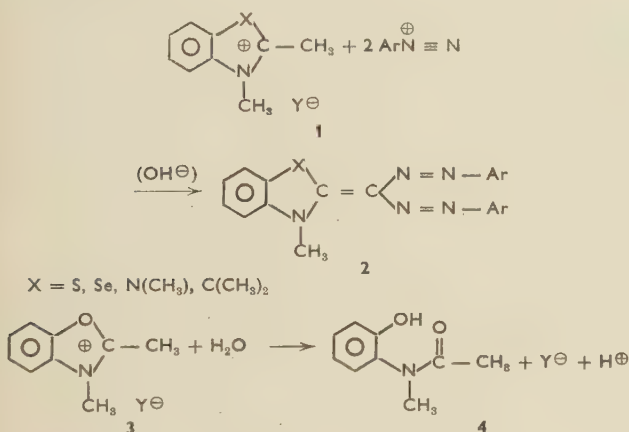
(Laboratoire de chimie générale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 16.6.69.)

Malgré l'hydrolyse très facile des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium, on a pu réaliser en milieu aqueux la double copulation des diazoïques sur le groupe méthyle réactif de ces sels, ce qui conduit à des formazanes.

Ceux-ci donnent, par oxydation, des sels de tétrazolium. Ils forment également des complexes métalliques et des sels instables.

L'extension aux sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium de la réaction de double copulation sur le groupe méthyle réactif des sels d'onium **1** conduisant aux pseudoformazanes **2** (**1**) s'est heurtée à une difficulté: l'hydrolyse rapide des sels **3**.

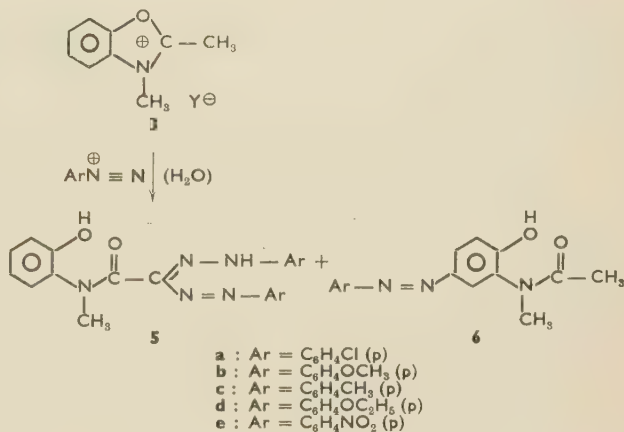


Par suite, les principaux produits de la réaction sont les monoazoïques du type **6** résultant de la copulation sur le produit d'ouverture **4** du sel quaternaire. Pour éviter ce phénomène, PIERROT (2), puis SCHOENLEBER (3) ont opéré en milieu anhydre, ce qui n'est pas sans présenter des difficultés pratiques.

De plus, ces auteurs ont remarqué qu'en l'absence de composés hydroxylés (alcool, eau) aucune copulation ne se manifeste, ce qui implique un processus particulier de réaction.

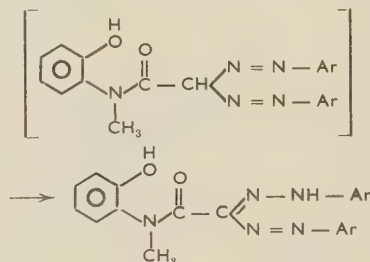
Or l'étude de l'action de l'eau sur les sels **3** (4) nous a montré en réalité que l'hydrolyse est très lente à pH < 2 et qu'elle ne devient très rapide qu'à partir de pH 6. *A priori* ces conditions d'acidité ne sont pas favorables pour réaliser la copulation. Celle-ci en effet commence à des pH plus élevés où l'hydrolyse est très rapide. Cependant on pouvait se demander s'il n'était pas possible de définir des conditions expérimentales convenables pour que la vitesse de la réaction de double copulation soit plus grande que la vitesse d'hydrolyse du sel quaternaire. Ce résultat a effectivement été atteint très simplement comme on le verra dans la partie expérimentale et les rendements

en formazanes sont de l'ordre de 60 % en moyenne. En même temps que les formazanes **5** on obtient toujours en quantités notables les monoazoïques **6** qu'on a pu séparer par un procédé particulier.



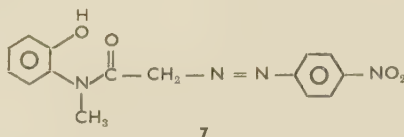
Il convient de remarquer que les produits de cette série diffèrent de leurs analogues **2**. En effet le cycle benzoxazolique ne subsiste pas et il faut admettre qu'il subit une ouverture *postérieure* à la copulation puisque si l'ouverture du cycle est *antérieure* la réaction de copulation se fait exclusivement en *para* du groupe OH libéré par l'hydrolyse.

Il est probable que la réaction de double copulation conduit dans un premier stade à un diazoïque qui se transforme ensuite par prototropie en formazane :



Un intermédiaire disazoïque semblable a été effectivement signalé dans la préparation des formazanes par action des sels de diazonium sur les arylhydrazones d'aldéhydes aromatiques (5).

Dans le cas particulier du diazoïque de la *p*-nitraniline, on isole, à côté des colorants attendus **5e** et **6e**, une faible quantité d'un autre monoazoïque **7**. La constitution de ce dernier résulte de sa transformation par action d'une

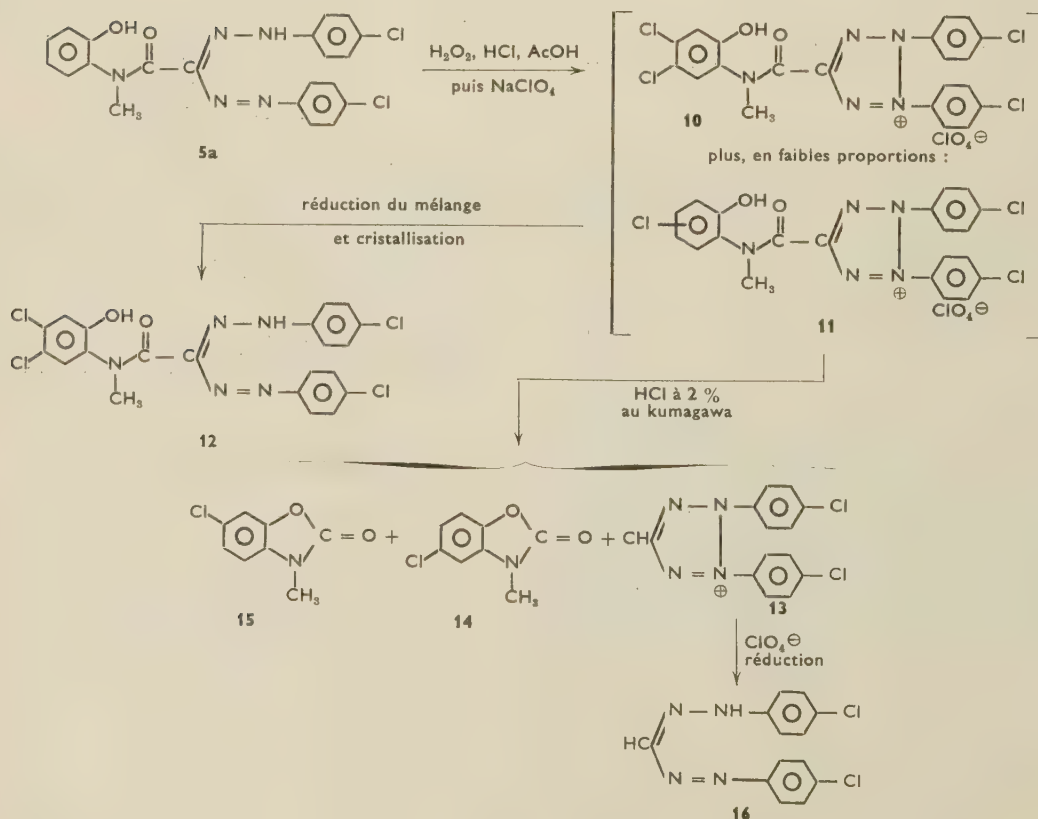
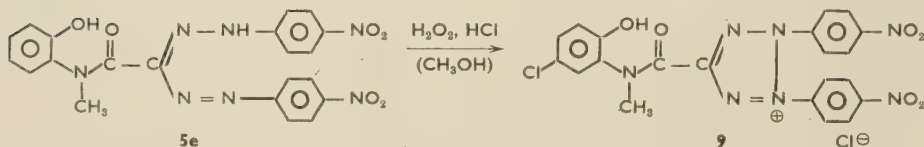
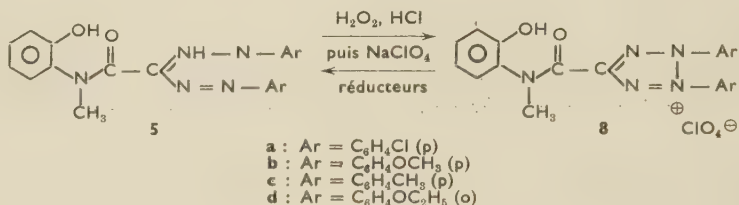


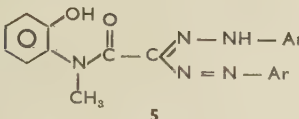
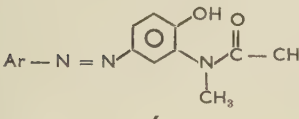
nouvelle molécule de diazoïque en formazane. Cette réaction est cependant plus difficile que la copulation normale et ceci est sans doute la conséquence du fait que

le cycle étant ouvert, le groupe CH_2 ne possède plus les mêmes caractères que dans les sels de benzoxazolium.

L'oxydation des formazanes **5** en sels de tétrazolium **8** n'avait pas été réalisée antérieurement sans une profonde dégradation de la molécule (2, 3). L'utilisation d'eau oxygénée et d'acide chlorhydrique en milieu éthanol-acétone a permis de résoudre ce problème dans tous les cas excepté celui du formazane **5e**. Ce dernier, qui reste inchangé dans ce milieu a pu être oxydé en changeant de solvant. En opérant dans le méthanol on constate qu'il se fixe un atome de chlore dans le noyau aminophénolique.

Une substitution analogue a été observée d'ailleurs si on opère en milieu acétique avec le formazane **5a** mais il n'a pas été possible d'isoler un produit cristallisé. L'étude de la réduction et de la coupure du produit brut d'oxydation montre qu'il s'agit d'un mélange de sels de tétrazolium **10** et **11** contenant 5 et 4 atomes de chlore dont un seul ionisé, le composé tétrachloré **10** étant prépondérant. Ces sels **10** et **11** sont scindés par l'acide chlorhydrique et

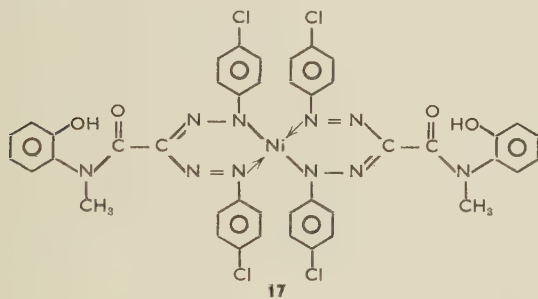


Composés		Éthanol 96°		KOH éthanolique (2g/100 cm ³)	
		λ_m (nm)	$\epsilon_m \cdot 10^{-4}$	λ_m (nm)	$\epsilon_m \cdot 10^{-4}$
 5	Ar = C ₆ H ₄ — Cl (p)	432	2,25	512	5,75
	Ar = C ₆ H ₄ — OCH ₃ (p)	460	1,85	510	3,62
	Ar = C ₆ H ₄ — CH ₃ (p)	440	1,30	505	2,63
	Ar = C ₆ H ₄ — OC ₂ H ₅ (o)	455	1,93	517	4,55
	Ar = C ₆ H ₄ — NO ₂ (p)	445	2,50	620	5,74
 6	Ar = C ₆ H ₄ — Cl (p)	355	2,53	422	3,00
	Ar = C ₆ H ₄ — OCH ₃ (p)	360	2,48	405	2,61
	Ar = C ₆ H ₄ — CH ₃ (p)	352	2,25	407	2,50
	Ar = C ₆ H ₄ — OC ₂ H ₅ (o)	364	1,86	415	2,22
	Ar = C ₆ H ₄ — NO ₂ (p)	374	2,45	494	3,65

nous avons pu isoler le sel de tétrazolium **13** qui en résulte ainsi que les deux monochlorobenzoxazolones isomères **14** et **15**. Mais malgré nos efforts nous ne sommes pas parvenus à récupérer la partie aminophénolique dichlorée provenant de la coupure du sel **10**.

La réduction des sels de tétrazolium que nous avons préparés conduit aux formazanes correspondant très aisément et avec de bons rendements.

Ces formazanes donnent facilement des complexes métalliques dont ceux de nickel sont particulièrement faciles à isoler.



Enfin, on a pu préparer les sels de formazanes en faisant réagir dans des solvants anhydres l'acide chlorhydrique gazeux. La présence d'un seul anion dans ces sels confirme l'ouverture du cycle benzoxazolique et la disparition des propriétés basiques de l'azote correspondant.

Les caractéristiques des spectres d'absorption dans le visible des formazanes **5** et des monoazoïques **6** sont données dans le tableau ci-dessus.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

La préparation des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium a été décrite dans un mémoire précédent (3). Dans les réactions de copulation qui suivent, nous avons utilisé le méthylsulfate dont la préparation est la plus facile et qui, de plus, est très soluble dans l'eau.

Les points de fusion donnés sont les points de fusion instantanés pris au banc Kofler, sauf mention contraire.

Les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DK-2 A.

Copulation des diazoïques sur les sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium en solution aqueuse.

Les formazanes obtenus sont tous des colorants rouges présentant dans les acides minéraux concentrés l'halochromie bleue

caractéristique. Les monoazoïques sont jaunes et leur coloration sulfurique jaune orangé ou rouge.

Les grandes lignes des conditions opératoires à respecter pour que le formazane se forme en majorité, sont les suivantes :

Il faut copuler à pH le plus élevé possible compatible avec la non décomposition du sel de diazonium. Il est préférable pour cela d'utiliser comme agent alcalinisant un carbonate alcalin plutôt qu'une base forte.

On doit ajouter à la solution du sel de diazonium neutralisée le sel quaternaire à l'état solide ou en solution concentrée acide.

Il faut catalyser la réaction par de la pyridine.

Une température de copulation comprise entre + 6 et + 10 °C semble optimale.

La technique générale est sensiblement la même pour tous les sels de diazonium.

A titre d'exemple nous donnons le mode opératoire détaillé concernant l'action du chlorure de *p*-chlorobenzène diazonium sur le méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium. Quelques modifications sont nécessaires avec certains sels de diazonium, elles sont alors mentionnées.

Les proportions des réactifs sont les mêmes dans tous les cas.

a) Action du chlorure de *p*-chlorobenzène diazonium.

Di(*p*-chlorophényl)-1,5 (N-méthyl hydroxy-2')formanilido-3 formazane **5a**.

14 g (0,11 mole) de parachloraniline dissous dans 27,5 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N et 75 cm³ d'eau, sont diazotés à + 10 °C par 27,3 cm³ de nitrite de sodium 4 N (0,11 mole). On refroidit ensuite à 0 °C et filtre. La solution de ce sel de diazonium est neutralisée à cette température par environ 45 cm³ de carbonate de sodium à 10 % jusqu'à pH voisin de 8,5. Après avoir laissé monter la température à + 8 °C, on ajoute 8 cm³ de pyridine et on copule sous forte agitation en ajoutant par petites fractions dans la solution de diazoïque 13 g (0,05 mole) de méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium à l'état solide en même temps que 45 cm³ de solution de carbonate de sodium à 10 % pour neutraliser l'acidité résultant de la réaction. Il se forme immédiatement un abondant précipité rouge de coloration sulfurique verte. Après l'addition du sel quaternaire on continue à agiter pendant 30 mn à + 8 + 10 °C.

Le précipité, filtré et lavé à l'eau, contient le formazane **5a** et le monoazoïque **6a** qui sont séparés sans avoir à les sécher en traitant le gâteau par un mélange de fractionnement composé de 250 cm³ d'eau, 100 cm³ de carbonate de sodium à 10 % et 50 cm³ d'acétone pendant 30 mn sous agitation. On filtre ensuite et l'insoluble qui contient le formazane est repris autant de fois que cela est nécessaire par des mélanges de fractionnement semblables mais dans lesquels on diminue progressivement les proportions de solution de carbonate et d'acétone. Le nombre de fractionnements à effectuer varie selon les préparations : il en faut généralement entre 3 et 5. On finit par un lavage à l'eau légèrement acidifiée par de l'acide chlorhydrique. La séparation des deux colorants est très facilement suivie en observant la coloration sulfurique de l'insoluble après chaque opération de fractionnement : elle passe peu à peu du vert au bleu. La coloration sulfurique du formazane ainsi séparé est pratiquement aussi pure que celle du produit cristallisé. Le rendement est de 15 g (66 %) ; le produit est recristallisé d'abord dans

l'éthanol puis dans le nitrométhane. $F = 222\text{ }^{\circ}\text{C}$ [litt. : $F = 222\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2) et $F = 205\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3)].

Acétylméthylamino-2 (chloro-4' phénylazo)-4 phénol 6a.

Ce colorant se trouve dissous dans les solutions hydroacéto-niques carbonatées utilisées ci-dessus pour isoler le formazane **5a**. Ces solutions sont rassemblées et acidifiées par de l'acide chlorhydrique concentré. Le colorant précipité est filtré et lavé à l'eau. On en obtient 5 g. Recristallisation dans l'éthanol. Coloration sulfurique : jaune orangé. $F = 262\text{ }^{\circ}\text{C}$ [litt. : $F = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)].

b) Action du chlorure de p-méthoxybenzène diazonium.

Di(p-méthoxyphényl)-1,5 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-3 formazane 5b.

Rdt = 12,5 g (58 %); le produit est recristallisé d'abord dans le benzène et ensuite dans l'éthanol. $F = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ [litt. : $F = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3)].

Acétylméthylamino-2 (méthoxy-4' phénylazo)-4 phénol 6b.

On obtient 5,5 g. Recristallisation dans l'éthanol. Coloration sulfurique : rouge. $F = 275^{\circ}$ (bloc Maquenne).

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$: Calc. % : C 64,21 H 5,85 N 14,04
Tr. : 64,5 5,9 14,1.

c) Action du chlorure de p-méthylbenzènediazonium.

Ici la solution du diazoïque est neutralisée jusqu'à début de précipitation ($\text{pH} \approx 5,5$).

Di(p-méthylphényl)-1,5 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-3 formazane 5c.

Rdt = 9 g (45 %). Recristallisation dans le nitrométhane. $F = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$: Calc. % : C 68,82 H 5,74 N 17,49
Tr. : 67,9 5,9 17,4.

Acétylméthylamino-2 (méthyl-4' phénylazo)-4 phénol 6c.

On obtient 3,8 g de colorant que l'on recristallise dans l'éthanol. Coloration sulfurique : jaune orangé. $F = 215\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$: Calc. % : C 67,84 H 6,01 N 14,84
Tr. : 67,7 6,3 14,8.

d) Action du chlorure d'o-éthoxybenzènediazonium.

Di(o-éthoxyphényl)-1,5 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-3 formazane 5d.

Rdt = 13,7 g (59 %); recristallisation dans le nitrométhane ou l'éthanol. $F = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_4$: Calc. % : C 65,07 H 5,85 N 15,18
Tr. : 65,0 5,6 15,3.

Acétylméthylamino-2 (éthoxy-2' phénylazo)-4 phénol 6d.

On a obtenu 3 g de colorant qu'il nous a été impossible de faire cristalliser sans qu'il ne retienne du solvant (acétone, éthanol, dioxanne, acide acétique). Nous avons également préparé ce colorant par copulation en milieu alcalin sur l'o-acétylméthylaminophénol. Le produit ainsi obtenu ne cristallise pas non plus sans solvant. Dans les deux cas, d'après les analyses, la quantité de solvant retenue n'est pas constante. Les spectres d'absorption, le point de fusion et l'analyse que nous donnons se rapportent à un produit recristallisé trois fois dans un mélange éthanol-eau. Coloration sulfurique : jaune orangé. $F \approx 115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3$: Calc. % : C 65,17 H 6,07 N 13,42
Tr. : 63,4 6,4 12,8.

e) Action du chlorure de p-nitrobenzène diazonium.

Le diazoïque a été préparé ici en versant l'acide chlorhydrique sur la p-nitraniline empâtée dans la solution de nitrite de sodium. La solution du sel de diazonium est neutralisée jusqu'à début de précipitation ($\text{pH} \approx 4,5$).

La copulation donne, en plus des produits attendus **5e** et **6e**, un troisième colorant **7** qui résulte d'une monocopulation sur le méthyle réactif du sel quaternaire. Pour isoler ces trois colorants on sépare d'abord le formazane et précipite ensemble les deux monoazoïques comme dans les cas précédents. Le précipité contenant ces deux derniers est ensuite traité par une solution de

carbonate à 10 % où seul se dissout le colorant **6e** qui est finalement obtenu en acidifiant la solution carbonatée d'où il précipite.

Di(p-nitrophényl)-1,5 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-3 formazane 5e.

Rdt = 13 g (56 %). Recristallisation d'abord dans le benzène puis dans le nitrométhane. $F = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ [litt. : $F = 288\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)].

Acétylméthylamino-2 (nitro-4' phénylazo)-4 phénol 6e.

On obtient 8 g de produit que l'on recristallise dans l'acide acétique. Coloration sulfurique : jaune orangé. $F = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$ [litt. : $F = 246\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2)].

(Nitro-4' phénylazo) acétylméthylamino-2 phénol 7.

On obtient 0,9 g de colorant d'aspect noir à l'état brut mais qui est jaune une fois recristallisé (acide acétique). Coloration sulfurique : rouge violacé. $F = 323\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne).

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$: Calc. % : C 57,32 H 4,46 N 17,83
Tr. : 56,9 4,6 17,9.

Oxydation des formazanes en sels de tétrazolum.

1) Sels de tétrazolum cristallisables.

A quelques variantes près, qui sont indiquées, la technique générale est la suivante :

2 g de formazane **5** sont mis en suspension à l'aide d'une agitation magnétique dans 70 cm³ d'acétone, 10 cm³ d'éthanol, 30 cm³ d'eau et, 6 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N. On oxyde, à 55 °C, en ajoutant lentement (2 h) 8 cm³ d'eau oxygénée à 55 volumes. Le solide passe peu à peu en solution et l'oxydation du formazane est suivie en observant la disparition de son halochromie bleue dans l'acide sulfurique. Après 2 h 30 au total, l'oxydation est généralement terminée. On cesse alors de chauffer et la solution obtenue est agitée avec 1,5 g de charbon végétal pendant 15 mn puis filtrée. Le filtrat est versé peu à peu en agitant dans un bûcher contenant 60 g de glace, 190 cm³ d'eau et 5 cm³ de perchlorate de sodium à 50 %. Le perchlorate de tétrazolum **8** précipite. On filtre et lave à l'eau.

En utilisant ce mode opératoire et ces proportions de réactifs on a ainsi obtenu :

a) Perchlorate de di(p-chlorophényl)-2,3 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-5 tétrazolum 8a.

Rdt = 1,7 g (71 %). Recristallisation dans l'acide acétique à raison de 12 cm³/g. Elle est lente et demande au minimum 12 h (aiguilles blanches). $F = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_6$:
Calc. % : C 46,62 H 2,96 Cl 19,70 N 12,95
Tr. : 45,8 3,1 19,7 12,5.

b) Perchlorate de di(p-méthoxyphényl)-2,3 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-5 tétrazolum 8b.

Rdt = 1,3 g (53 %). Il cristallise en aiguilles légèrement jaunes dans l'acide acétique (14 cm³/g). $F = 254\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClN}_5\text{O}_8$:
Calc. % : C 51,97 H 4,14 Cl 6,67 N 13,18
Tr. : 51,5 4,1 6,5 13,3.

c) Perchlorate de di(p-méthylphényl)-2,3 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-5 tétrazolum 8c.

Rdt = 2,1 g (84 %). Recristallisation dans le minimum d'acide acétique (plaquettes jaune pâle). $F = 269\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne).

Analyse $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{ClN}_5\text{O}_6$:
Calc. % : C 55,26 H 4,41 Cl 7,12 N 14,01
Tr. : 54,0 4,4 7,4 14,3.

d) Perchlorate de di(o-éthoxyphényl)-2,3 (N-méthyl hydroxy-2') formanilido-5 tétrazolum 8d.

L'oxydation est ici un peu plus difficile que dans les cas précédents : après addition de l'eau oxygénée on doit chauffer à reflux pendant 2 h pour que l'oxydation soit complète. Ensuite on traite comme plus haut.

Rdt = 2,1 g (81 %). Ce sel cristallise en plaquettes jaunes dans l'acide acétique (5 cm³/g). $F = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Analyse $C_{25}H_{26}ClN_5O_6$:

Calc. % :	C 53,62	H 4,65	Cl 6,34	N 12,51
Tr. :	53,3	4,8	6,5	12,3.

e) Chlorure de di(*p*-nitrophényl)-2,3 (*N*-méthyl hydroxy-2'-chloro-5') formanilido **9**.

Il ne nous a pas été possible d'oxyder le formazane **5e** selon le mode opératoire utilisé dans les autres cas ci-dessus. Nous avons préparé le chlorure en opérant dans le méthanol et avons vu qu'il se fixe alors un atome de chlore dans le noyau aminophénolique en *para* de l'hydroxyle.

2 g de formazane **5e** finement broyés sont mis en suspension à l'aide d'une agitation magnétique dans 40 cm³ de méthanol contenant 4 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. L'oxydation se fait à 30 °C par addition très lente (en 15 h) de 6 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N. La réaction a lieu en phase hétérogène. La coloration du produit en suspension passe progressivement du rouge au beige en même temps que la coloration sulfurique bleue du formazane disparaît. Filtré, ce chlorure de tétrazolum est lavé avec du méthanol.

Rdt = 1,3 g (56 %). La recrystallisation se fait très lentement (4-5 jours) dans l'acide acétique. F = 260 °C.

Analyse $C_{21}H_{15}Cl_2N_7O_6$:

Calc. % :	C 47,37	H 2,82	Cl 13,34	N 18,42
Tr. :	46,9	2,9	13,0	17,9.

2) Oxydation dans l'acide acétique et scission des sels de tétrazolum obtenus.

Un schéma des réactions observées est donné à la page 4391.

Perchlorate de di(*p*-chlorophényl)-2,3 (*N*-méthyl hydroxy-2'-dichloro-4',5') formanilido-5 tétrazolum **10**.

3 g de formazane **5a** sont dissous dans 90 cm³ d'acide acétique et 6 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N. Le chlorhydrate de formazane cristallise, on le maintient en suspension à l'aide d'une agitation magnétique. On oxyde, à 32 °C, par l'addition lente (en 2 h) de 4 cm³ d'eau oxygénée à 110 volumes. Le solide se dissout peu à peu en même temps que la coloration bleue disparaît. Après 3 h au total, on obtient une solution rouge. On ajoute alors 2 g de charbon végétal et laisse sous agitation pendant encore 10 mn. La solution filtrée est versée dans un bûcher contenant 100 g de glace, 100 cm³ d'eau et 10 cm³ de perchlorate de sodium à 50 %. Il précipite le sel de tétrazolum **10**, accompagné de faibles proportions des deux autres sels **11**. Ce produit s'est révélé incristallisable et nous ne sommes pas parvenus à le purifier. Il a été identifié par son produit de réduction, le formazane **12**.

Perchlorate de di(*p*-chlorophényl)-2,3 tétrazolum **13**.

Le produit brut de l'oxydation décrite ci-dessus est traité par 150 cm³ d'acide chlorhydrique à 2 % pendant 16 h dans un kumagawa. Puis, à chaud, on ajoute à la solution d'extraction 2 cm³ de perchlorate de sodium à 50 %. Le sel de tétrazolum **13** cristallise par refroidissement. On en obtient 1,3 g que l'on recrystallise dans l'acide acétique. F = 276 °C (bloc Maquenne) [lit. : F = 278 °C (6)]. Ce sel a été identifié par son analyse et par le spectre d'absorption de son produit de réduction, le formazane **16**, décrit dans la littérature (7).

Méthyl-3 chloro-5 benzoxazolone **14** et méthyl-3 chloro-6 benzoxazolone **15**.

Après filtration du perchlorate de tétrazolum **13**, la solution d'extraction est soumise à un entraînement à la vapeur. Les *N*-méthylchlorobenzoxazolones **14** et **15** sont entraînées et cristallisent. On n'en obtient que de très faibles quantités (0,15 g). Elles se trouvent en proportions apparemment égales car sur un grand nombre de préparations, les recrystallisations successives du mélange entraîné à la vapeur permettent d'isoler, en quantités équivalentes, soit la méthyl-3 chloro-5 benzoxazolone F = 133 °C [lit. : F = 133 °C (8)], soit la méthyl-3 chloro-6 benzoxazolone F = 105 °C [lit. : F = 105-106 °C (9)]. L'identité de ces deux produits a été vérifiée par leurs analyses et par comparaison avec des échantillons préparés directement, notamment en ce qui concerne leurs points de fusion et leurs spectres d'absorption.

Réduction des sels de tétrazolum.

Tous les sels de tétrazolum que nous avons préparés ont été réduits selon le mode opératoire suivant :

1 g de sel de tétrazolum est mis en suspension dans 15 cm³ d'éthanol et 15 cm³ d'eau. On ajoute 1 g d'acide ascorbique et 1 g de bicarbonate de sodium. On laisse sous agitation magnétique à la température ambiante pendant 24 h. Le milieu se colore en rouge et le formazane cristallise. Il est filtré et lavé à l'eau. On vérifie qu'il ne précipite plus de formazane par dilution du filtrat avec de l'eau. Les rendements sont de l'ordre de 80 %.

Di(*p*-chlorophényl)-1,5 (*N*-méthyl hydroxy-2' dichloro-4',5') formanilido-3 formazane **12**.

Il est recrystallisé dans l'éthanol. F = 220 °C.

Analyse $C_{21}H_{15}Cl_2N_5O_2$:

Calc. % :	C 49,31	H 2,93	Cl 27,78	N 13,70
Tr. :	48,8	2,9	27,3	13,4.

Di(*p*-nitrophényl)-1,5 (*N*-méthyl hydroxy-2' chloro-5') formanilido-3 formazane.

Recrystallisé dans le nitrométhane. F = 240 °C.

Analyse $C_{21}H_{16}ClN_7O_6$:

Calc. % :	C 50,65	H 3,22	Cl 7,13	N 19,69
Tr. :	51,5	3,5	6,9	19,7.

Complexe de nickel du di(*p*-chlorophényl)-1,5 *N*-méthyl hydroxy-2' formanilido-3 formazane **17**.

2,2 g de formazane **5a** (1/200 mole) sont dissous à chaud dans le minimum d'éthanol à 96° (environ 50 cm³) et, à l'ébullition, on ajoute 0,75 g (1/400 mole + 20 %) d'acétate de nickel dissous dans 2,5 cm³ d'éthanol. La solution vire du rouge au vert foncé. On cesse de chauffer et le produit est laissé au repos 24 h à la température ambiante et 12 h au réfrigérateur. Le complexe cristallise lentement en petites aiguilles vertes. Il est filtré et lavé avec de l'alcool. Rdt = 1,9 g (77 %). F = 287 °C (bloc Maquenne).

Analyse $C_{42}H_{32}Cl_4N_{10}NiO_4$:

Calc. % :	C 53,58	H 3,40	Cl 15,09	N 14,88	Ni 6,24
Tr. :	53,8	3,2	15,2	14,7	6,3.

(Le nickel a été dosé par pesée du sulfate après attaque sulfurique du complexe.)

Chlorhydrate de di(*p*-chlorophényl)-1,5 (*N*-méthyl hydroxy-2') formanilido-3 formazane.

1 g de formazane **5a** est dissous dans le minimum d'acétone anhydre. On fait passer de l'acide chlorhydrique gazeux dans cette solution et le chlorhydrate cristallise instantanément en longues aiguilles bleu foncé. On filtre, lave avec de l'acétone anhydre et sèche à l'abri de l'humidité sur de la potasse. Rdt = 0,9 g (79 %). F = 160 °C.

Analyse $C_{21}H_{18}Cl_3N_5O_2$:

Calc. % :	Cl total 22,27	Cl ionique 7,42
Tr. :	22,8	7,7.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. WAHL, *Chimia*, 1961, **15**, 126.
- (2) F. PIERROT, *Thèse*, Nancy, 1956.
- (3) J. SCHOENLEBER, *Bull. Soc. chim.*, 1966, p. 400.
- (4) L. OLIVEROS et H. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 2815.
- (5) A. F. HEGARTY et F. L. SCOTT, *J. org. Chem.*, 1967, **32**, 1957.
- (6) B. HIRSCH, *Ann. Chem.*, 1960, **637**, 189.
- (7) H. WAHL et M. T. LE BRIS, *Chemistry of Natural and Synthetic Colouring Matters and Related Fields*, Academic Press, London, 1962, p. 507.
- (8) J. SAM et J. N. PLAMPIN, *J. Pharm. Sci.*, 1964, **53**, 538.
- (9) W. J. CLOSE, B. D. TIFFANY et M. A. SPIELMAN, *J. amer. chem. Soc.*, 1949, p. 1265.

IMPRIMERIE DURAND, 28-LUISANT, FRANCE (1969)
Directeur : Conseil d'Administration de la S.C.F. Autorisation S 7

Sur l'action des bases vis-à-vis des sels de méthyl-2 alcoyl-3 benzoxazolium,

par Lauréano OLIVEROS et Henri WAHL.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de chimie générale,

292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 29.10.69. Lettre à la Rédaction.)

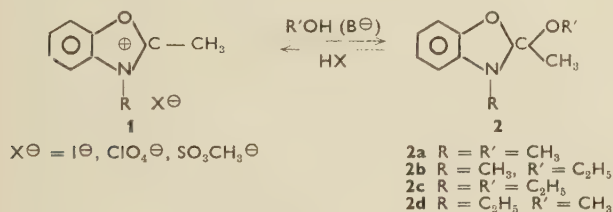
En traitant dans le méthanol ou l'éthanol par la potasse ou la soude les sels de méthyl-2 alcoyl-3 benzoxazolium on a pu isoler les méthyl-2 alcoxy-2 alcoyl-3 benzoxazolines (1). Mais ces composés sont très instables et ne peuvent être obtenus qu'en solution diluée. Par contre, dans la série du benzoxazole, la stabilité de ces dérivés alcoylés s'avère relativement plus grande et nous avons pu les isoler.

En milieu organique non alcoolique, l'action des bases sur les sels précédents conduit aux sels de [*o*-hydroxy N-alcoyl anilino]-2' méthyl-2' vinyl]-2 alcoyl-3 benzoxazolium résultant d'une duplication de la molécule avec ouverture de l'un des hétérocycles.

METZGER et collaborateurs ont montré que les sels de diméthyl-2,3 benzothiazolium permettent d'accéder à des alcoxy-2 diméthyl-2,3 benzothiazolines (1). Mais ces composés sont très instables et ne peuvent être obtenus qu'en solution diluée. Par contre, dans la série du benzoxazole, la stabilité de ces dérivés alcoylés s'avère relativement plus grande et nous avons pu les isoler.

Leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont la même allure, à un léger effet hypsochrome près, que ceux des alcoxy-2 benzothiazolines analogues.

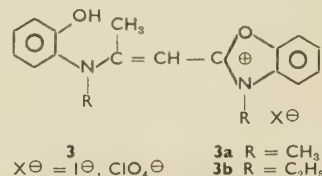
Les benzoxazolines **2** se forment très facilement en traitant les sels de benzoxazolium **1** dans le méthanol ou l'éthanol par une base. En milieu acide le sens de la réaction est inversé.



A titre d'exemple : 13 g de méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium sont dissous dans 35 cm³ de méthanol absolu et on y ajoute, à la température ordinaire, 33 cm³ d'une solution 3 M de potasse dans le même alcool (2 équivalents). Le méthylsulfate de potassium formé est filtré et la solution mélangée à 80 cm³ de tétrachlorure de carbone et 100 cm³ d'eau. La solution de CCl₄ est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de sodium. Après avoir

chassé à froid le solvant, le résidu est distillé sous une pression de 0,005 mm de mercure. On obtient 4,5 g (50 %) d'un liquide légèrement jaune qui est la diméthyl-2,3 méthoxy-2 benzoxazoline ainsi qu'il résulte de son analyse, de son spectre d'absorption dans l'ultraviolet et de son spectre de RMN.

Lorsqu'on traite par les bases les sels **1** dans les solvants organiques et en absence d'alcools inférieurs on obtient alors un produit identifié comme sel de [*o*-hydroxy N-alcoyl anilino]-2' méthyl-2' vinyl]-2 alcoyl-3 benzoxazolium **3**.



La formation du sel **3a** est mentionnée par METZGER et collaborateurs qui, sans isoler le produit, ont observé son spectre d'absorption dans l'ultraviolet. Ils lui ont attribué cette formule d'après l'analogie de ce spectre avec ceux de composés analogues sulfurés identifiés et isolés (1). Dans la série du benzoxazole nous avons obtenu ces sels à l'état cristallisé. A titre d'exemple : 1 g d'iodure de diméthyl-2,3 benzoxazolium est dissous dans 1 cm³ de pyridine tiède qui est ensuite évaporée sous vide. Le solide obtenu est cristallisé deux fois dans le minimum d'éthanol absolu. On obtient 0,7 g (91 %) de sel **3a**.

Les tableaux suivants résument l'ensemble des résultats obtenus dans cette série.

Benzoxazolines 2	2a R = R' = CH ₃	2b R = CH ₃ R' = C ₂ H ₅	2c R = R' = C ₂ H ₅	2d R = C ₂ H ₅ R' = CH ₃
Eb _{0,005} , °C	60-62	60-62	58-60	58-60
Formule	C ₁₀ H ₁₃ NO ₂	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂	C ₁₂ H ₁₇ NO ₂	C ₁₁ H ₁₅ NO ₂
Analyse %	Calc. Tr.	Calc. Tr.	Calc. Tr.	Calc. Tr.
C	67,04 66,8	68,39 68,3	69,57 69,9	68,39 68,1
H	7,26 7,2	7,77 7,7	8,21 7,9	7,77 7,7
N	7,82 7,8	7,25 7,2	6,76 6,9	7,25 7,4
Spectres UV.				
Solvant	MeOH absolu	EtOH absolu	EtOH absolu	MeOH absolu
λ _{max} nm	294 248	294 248	296 249	296 249
ε	3 950 6 400	3 950 6 400	5 900 10 300	5 900 10 300

Sels 3	3a R = CH ₃	3b R = C ₂ H ₅
X	I	I
F _{inst.} °C	215	195
Formule	C ₁₈ H ₁₉ N ₂ IO ₂	C ₂₀ H ₂₃ N ₂ IO ₂
Analyse %	Calc. Tr.	Calc. Tr.
C	51,18 51,5	53,33 53,4
H	4,50 4,5	5,11 5,1
N	6,63 6,7	6,22 6,3
I	30,09 30,0	28,22 28,0
Spectres UV		
λ _{max} ^{EtOH} nm	355	356
ε	69 300	67 400

C — CH₃ (s) 1,62, N — CH₃ (s) 2,80, CH₃ éthoxy (m) 3,02-3,55, aromatiques (m) 6,13-6,83. **2c**: CH₃ de O — Et et N — Et (m) 0,96-1,33, C — CH₃ (s) 1,63, CH₂ de O — Et et N — Et (m) 3,02-3,52, aromatiques (m) 6,15-6,80. **2d**: CH₃ de N — Et (t) 1,27, C — CH₃ (s) 1,67, O — CH₃ (s) 3,06, CH₂ de N — Et (q) 3,33, aromatiques (m) 6,28-6,93.

Sels **3** (*).

3a: C — CH₃ (s) 2,42, N — CH₃ (s) 3,78, N[⊕] — CH₃ (s) 4,03, CH éthylénique (s) 5,65, aromatiques (m) 6,83-7,68. **3b**: CH₃ des deux N — Et (m) 1,32-1,60, C — CH₃ (s) 2,49, CH₂ des deux N — Et (m) 3,87-4,88, CH éthylénique (s) 5,92, aromatiques (m) 7,10-8,02.

RMN (*).

Benzoxazolines **2**.

2a: C — CH₃ (s) 1,61, N — CH₃ (s) 2,82, O — CH₃ (s) 3,03, aromatiques (m) 6,15-6,83. **2b**: CH₃ éthoxy (t) 1,10,

(*) Appareil Varian A 60. Solvant: tétrachlorure de carbone pour les benzoxazolines **2**, pyridine D₅ pour les sels **3**, référence interne TMS. s = singulet, t = triplet, q = quartet, m = multiplet.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARILLE et G. CAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2868.

(*) Dans les spectres de ces sels il apparaît quelques signaux non identifiés que nous attribuons à une transformation partielle de ces composés en solution.

N° 536. — Étude des sels d'alkyl-3 méthyl-2 benzoxazolium.

III. — Oxacarbocyanines et mésoalkylthiacarbocyanines,

par Lauréano OLIVEROS et Henri WAHL.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de chimie générale, 292, rue Saint-Martin, Paris, 3^e.)

(Manuscrit reçu le 18.1.71.)

Sous l'action des bases et en milieu organique anhydre, les sels de benzoxazolium **1** conduisent soit aux alcoxy-2 benzoxazolines **7** si le solvant est l'éthanol ou le méthanol, soit aux énamines **3** si le solvant est aprotionique. L'hydrolyse de ces dernières permet d'accéder aux acétylméthylène-2 benzoxazolines **5**.

Les alcoxybenzoxazolines **7** réagissent avec les sels de méthyl-2 benzothiazolium pour donner les énamines **12**, analogues de **3**. La formation de ces composés permet d'interpréter le processus par lequel les sels de benzoxazolium apportent le groupement $=\overset{\text{R}}{\text{C}}-$ dans la chaîne méthinique des thiocarbocyanines méso substituées.

La synthèse des oxacarbocyanines à l'aide d'orthoformate d'éthyle a été réalisée dans le diméthylformamide avec des rendements de 80 %.

Introduction.

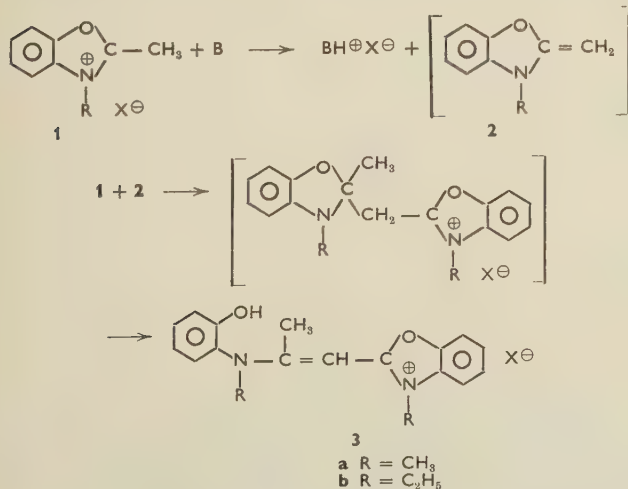
L'étude de l'action des bases sur les sels de méthyl-2 alkyl-3 benzoxazolium a été entreprise en vue de comparer leurs réactions à celles des analogues sulfurés qui jouent un rôle essentiel dans la synthèse des cyanines.

Diverses observations expérimentales nous ont amenés à une interprétation nouvelle de certaines réactions et à l'amélioration des rendements dans la préparation des oxacarbocyanines.

1. — Action des bases sur les sels de méthyl-2-alkyl-3 benzoxazolium.

a) En milieu aprotionique.

Les bases transforment un sel de méthyl-2 benzoxazolium **1**, en solution dans un solvant aprotionique, en énamine **3** dont la formation a déjà été signalée par METZGER, LARIVE et coll. qui ont observé son spectre d'absorption dans l'ultraviolet (1). Le premier stade de cette réaction est probablement la formation d'une base monomère **2** non isolée dans ce cas mais qui l'a été dans les séries du benzothiazole, benzosélénazole et benzimidazole (2, 3, 4). L'addition de cette base monomère sur le cation hétérocyclique, suivie d'une prototropie, conduirait ensuite au sel **3**.

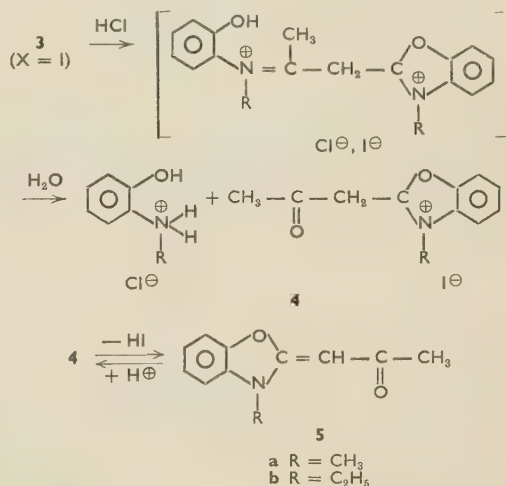


Le solvant peut jouer le rôle de base s'il est choisi dans ce but : lorsqu'on dissout un sel **1** dans la pyridine il est quantitativement transformé en énamine **3**. En milieu

acide et anhydre, on observe la réaction inverse : une mole de cette énamine donne très facilement deux moles de sel de méthyl-2 benzoxazolium.

L'hydrolyse des énamines **3** peut conduire à des résultats différents selon les conditions opératoires :

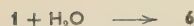
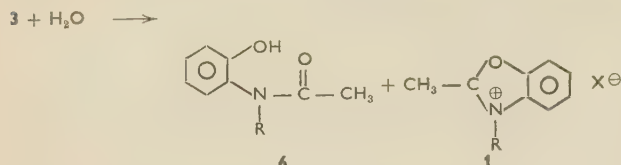
1) Dans l'acide chlorhydrique concentré il se produit l'hydrolyse normale des énamines protonées (5) qui conduit ici à un sel d'amine (identifié par le dérivé dibenzoylé) et à un sel de benzoxazolium **4**. Sous l'action des bases les sels **4** donnent les acétylméthylène-2 benzoxazolines **5** ; en milieu acide la réaction inverse peut être observée (les spectres de RMN de **4** et **5** dans l'acide trifluoroacétique sont identiques). Des sels de benzoxazolium du type **4** ont été préparés récemment par RAUCH et coll. en quaternant divers acétylméthyl-2 benzoxazoles (6). Ce sont des intermédiaires pour la synthèse des carbocyanines asymétriques méso substituées.



Une hydrolyse semblable de l'énamine **3** se produit également en milieu organique basique à condition que l'eau ne soit présente qu'à l'état de traces. Mais dans ces conditions la réaction est extrêmement lente et de plus, la séparation de l'acétylméthylène benzoxazoline **5** est rendue malaisée par la présence de l'aminophénol très oxydable.

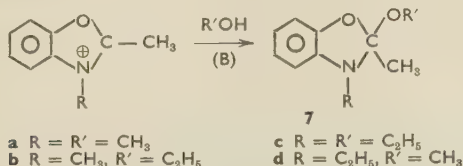
2) Si on traite les sels **3** par la soude en solution aqueuse ils sont transformés en amides **6** (1). L'eau à ébullition conduit au même résultat et par analogie avec ce que l'on observe dans le cas du dérivé benzothiazolique **12**, on peut admettre que la réaction se fait en deux étapes :

l'énamine **3** conduirait à l'amide **6** et au sel quaternaire **1**, puis ce dernier, très sensible à l'eau, serait hydrolysé à son tour en amide **6**.

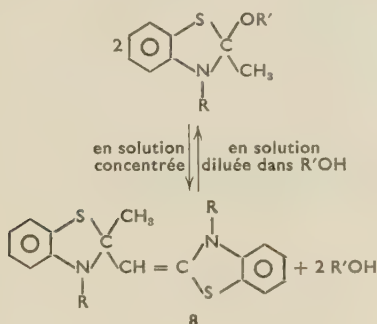


b) *En milieu alcoolique.*

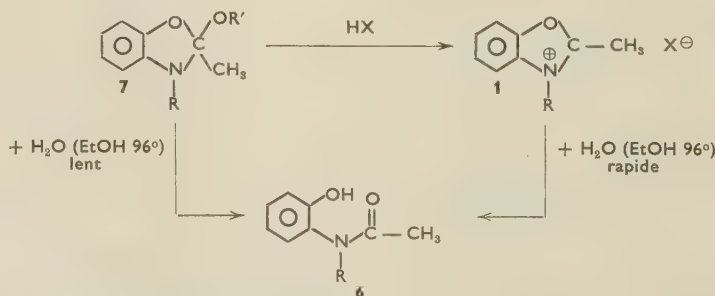
En présence de méthanol ou d'éthanol, les bases transforment les sels de méthyl-2 benzoxazolium en alcoxy-2 benzoxazolines **7**.



Dans la série du benzothiazole, les alcoxy-2 benzothiazolines correspondantes n'ont pas pu être isolées car elles se transforment très facilement en « bases dimères » **8** (7) :



En appliquant notre technique de préparation et d'isolement des alcoxy-2 benzoxazolines **7** aux sels de méthyl-2 benzothiazolium on obtient bien les alcoxy-2 benzothiazolines en solution dans le tétrachlorure de carbone mais très rapidement elles se transforment en énamines **8**



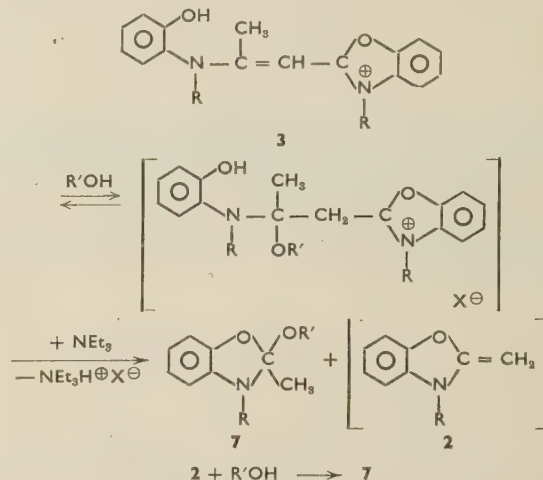
ainsi que le montrent les spectres UV et de RMN de ces solutions. Il est à noter que si les sels de méthyl-2 benzothiazolium subissent, en solution diluée et en absence de base une solvolysse partielle dans le méthanol ou l'éthanol avec formation d'alcoxy-2 benzothiazolines (**7**), il n'en est pas de même avec les sels de méthyl-2 benzoxazolium.

Les alcoxybenzoxazolines **7** sont des liquides visqueux à la température ordinaire (**7a**: F = 0 °C). Elles sont relativement stables et peuvent être distillées. Leurs

spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont la même allure générale, à un léger déplacement hypsochrome près, que ceux des alcoxy-2 benzothiazolines analogues.

Si les alcoxybenzoxazolines **7** se forment quantitativement à partir des sels **1** dans le méthanol sous l'action de l'acétate de sodium, dans l'éthanol il se forme en même temps une faible proportion de l'énamine **3** correspondante. La proportion d'alcoxybenzoxazoline décroît très rapidement au profit de l'énamine lorsqu'on utilise des alcools supérieurs. C'est ainsi que dans l'isopropanol et surtout dans le butanol-2, il ne se forme pratiquement pas d'alcoxybenzoxazolines. La proportion de ces dernières est d'autant plus importante que l'acidité de l'alcool est plus forte.

Remarquons que les énamines **3**, traitées à chaud dans le méthanol ou l'éthanol par de la triéthylamine, conduisent également aux alcoxybenzoxazolines **7**. Cette réaction peut être rapprochée de la solvolysse par l'éthanol de l'énamine **8** en éthoxy-2 benzothiazoline et dont le processus a été décrit par METZGER, LARIVE et coll. (7).

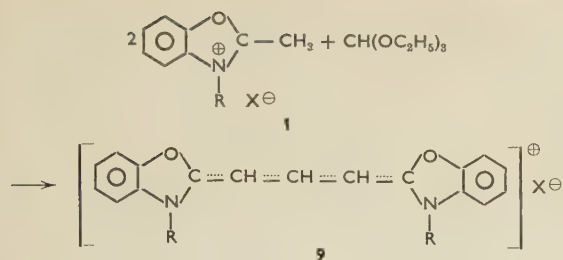


Les acides transforment les alcoxy-2 benzoxazolines en sels quaternaires **1**. Leur hydrolyse provoque l'ouverture de l'hétérocycle et conduit, tout comme l'hydrolyse des sels **1**, aux N-acétylalkyl o-aminophénols **6**. Néanmoins, en solution dans l'alcool, leur sensibilité à l'eau est plus faible que celle des sels quaternaires. En effet, dans l'éthanol à 96° elles s'hydrolysent lentement comparativement aux sels **1** dans les mêmes conditions (8,9).

2. — Oxacarboxyanines.

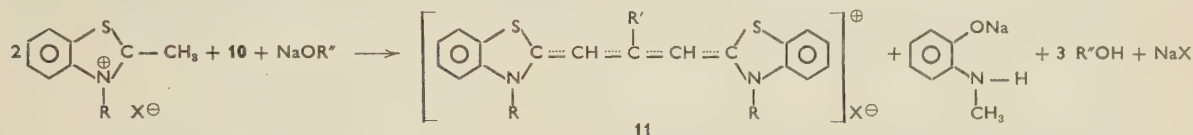
La synthèse de l'oxacarboxyanine **9** (R = CH₃, X = I) par KOENIG à l'aide d'orthoformate d'éthyle dans l'anhydride acétique (**10**) puis par HAMER en milieu pyridinique anhydre (**11**) ne donne que des rendements de 50 %.

Dans une étude cinétique de cette réaction effectuée dans le diméthylformamide, BRUYLANTS et coll. (12) obtiennent également un rendement de 50 % par suite



de la formation d'un composé inconnu qui bloque la moitié du sel quaternaire mis en jeu.

Pour notre part, ayant constaté que la pyridine transforme les sels **1** en énamines **3** et que cette transformation pouvait être responsable des rendements limités à 50 %, nous avons opéré au sein de diméthylsulfoxyde ou de diméthylformamide et obtenu des rendements de l'ordre de 80 %, en désaccord avec les auteurs belges. Reprenant alors l'expérience de ces auteurs dans le DMF, nous n'avons pas observé la formation du composé inconnu qu'ils ont signalé et dont le maximum d'absorption se situe à 330 nm. En effet, les spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet du milieu réactionnel à différents moments de la réaction montrent, en plus de la disparition du sel quaternaire et de l'apparition de la carbocyanine, la formation d'un peu d'énamine **3** ($\lambda_m = 355$ nm) qui dispa-



11

rait en fin de réaction; on n'observe plus alors que le spectre de l'oxacarbocyanine ($\lambda_m = 485$ nm).

Dans le DMF on obtient la même quantité de carbocyanine **9** qu'on parte aussi bien de deux moles de sel quaternaire **1** que d'une mole d'énamine **3**. Au contraire, dans la pyridine, il faut utiliser deux moles d'énamine pour former une mole de carbocyanine. Tout se passe comme si en solution l'énamine **3** se dissociait en deux formes inconnues. Dans le DMF elles seraient toutes deux réactives alors que dans la pyridine l'une d'elles seulement réagirait avec l'orthoformiate d'éthyle pour conduire à la carbo-

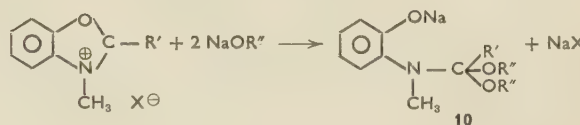
cyanine. Malheureusement nous n'avons pas pu confirmer cette hypothèse car nous ne sommes pas parvenus à isoler la forme inconnue qui, dans la pyridine, ne donne pas la carbocyanine.

3. — Thiocarbocyanines mésosubstituées.

Les résultats précédents nous ont incités à examiner une méthode de préparation des thiocarbocyanines mésosubstituées **11** qui utilise les sels de benzoxazolium pour introduire dans la chaîne méthinique de ces carbo-

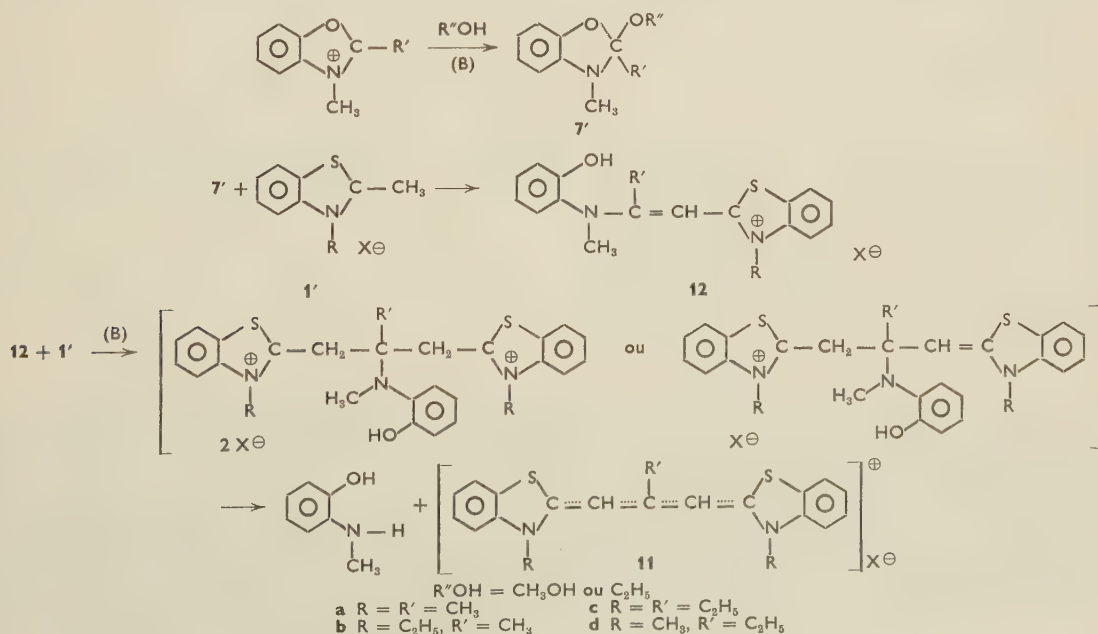
cyanines le groupe $=\text{C}-$ (13). La réaction a été interprétée de la façon suivante (14):

a) action d'un alcoolate de sodium sur le sel de benzoxazolium conduisant à un acétal **10**



b) action de deux molécules de sel de méthyl-2 benzothiazolium sur cet acétal pour aboutir à la thiocarbocyanine **11**

Ces réactions se font dans l'alcool $\text{R}''\text{OH}$, généralement l'éthanol. Or dans ces conditions il ne se fait pas l'acétal **10** mais bien une alcoxy-2 benzoxazoline **7'**. Cette dernière réagit sitôt formée avec le sel de méthyl-2 benzothiazolium pour conduire à une énamine **12**, analogue de **3**, que nous avons isolée. Une nouvelle molécule de sel de benzothiazolium réagirait ensuite sur l'énamine **12** pour conduire, en passant par un intermédiaire à deux hétérocycles benzothiazole et un reste aminophénolique, à la thiocarbocyanine **11**. Cette suite de réactions peut être schématisée de la façon suivante:

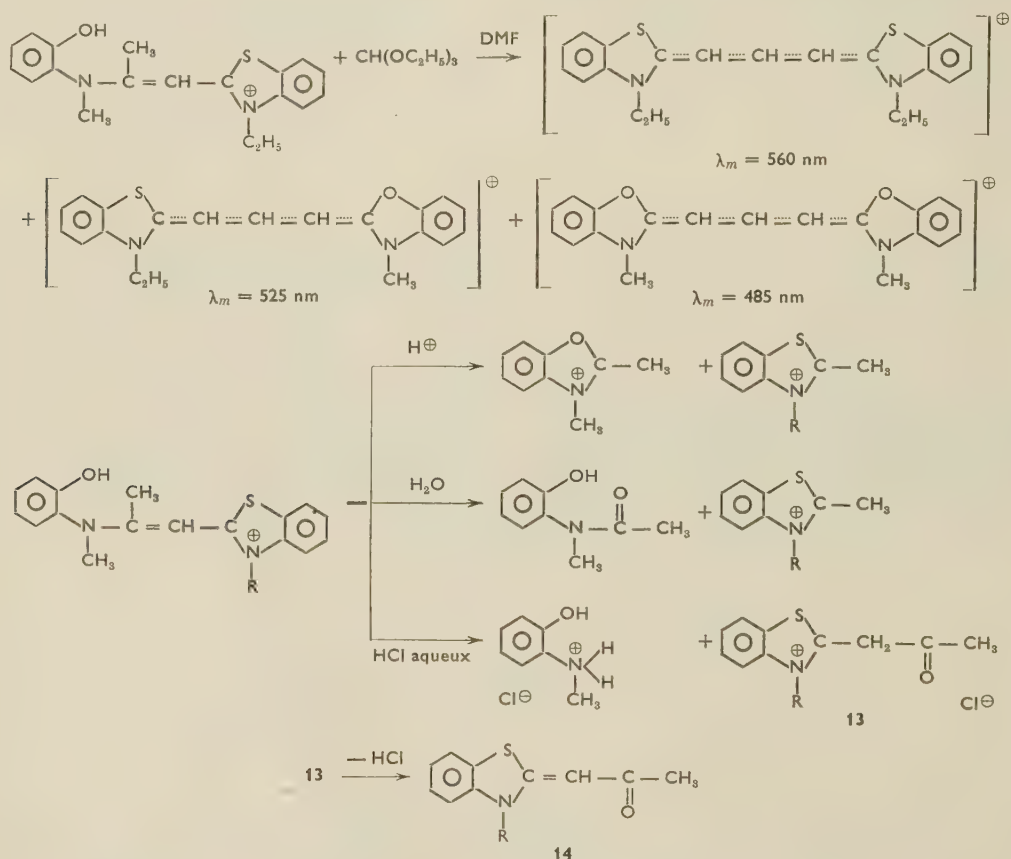


Ce schéma est en bon accord avec le mécanisme proposé par METZGER, LARIVE et coll. (15) pour la réaction de BROOKER et WHITE (16) (préparation des thiacyanines mésométhylsubstituées à partir des sels de méthyl-2 benzothiazolium) dont une des étapes se trouve parfaitement confirmée par l'obtention des énamines **12**.

Dans cette réaction les sels de méthyl-2 benzoxazolium peuvent être remplacés par les énamines **3** puisque, comme on l'a vu plus haut, elles donnent naissance dans ces conditions aux alcoxybenzoxazolines **7**.

Les énamines **12** se forment très facilement quand on mélange dans le méthanol et en présence d'acétate de sodium un sel de méthyl-2 benzothiazolium avec un sel d'éthyl ou de méthyl-2 benzoxazolium. Si l'acétate de sodium est remplacé par une base plus forte (triéthylamine, alcoolate de sodium), il est alors difficile de s'arrêter à ce stade car il se forme directement la mésothiacyanine **11**. Nous avons pu obtenir ces intermédiaires **12** analytiquement purs lorsque $R' = CH_3$. Pour $R' = C_2H_5$, il ne nous a pas été possible de les purifier à cause de leur plus grande instabilité.

Le comportement des énamines **12** avec l'orthoformate d'éthyle dans le DMF est le même que celui de leurs analogues **3**. On obtient ici un mélange de trois carbocyanines dont deux symétriques et une asymétrique. Par exemple :



Vis-à-vis de l'eau, les sels **12** ont encore un comportement semblable à celui de leurs analogues **3**. L'eau à ébullition les scinde en *o*-acétylméthylaminophénol et sel de méthyl-2 benzothiazolium tandis que l'action de l'acide chlorhydrique concentré aqueux conduit à un aminophénol et à un sel d'acétylméthyl-2 benzothiazolium **13**. Ce dernier perd facilement une molécule d'hydracide pour donner l'acétylméthylène-2 benzothiazoline **14**. Cette hydrolyse acide est tout à fait comparable à celles de l'énamine **8** et de plusieurs de ses dérivés qui, entre

autres méthodes, permettent d'accéder aux composés **13** et **14** (17, 18, 19, 20).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les analyses et les caractéristiques spectrales (UV et RMN) des sels **3** et des alcoxy-2 benzoxazolines **7** ont été donnés dans une publication antérieure (21).

Les points de fusion donnés sont des points de fusion instantanée pris au banc Kofler.

Les déterminations spectrales ont été effectuées à l'aide des appareils suivants:

UV et visible: Beckman DK-2 A.

IR: Perkin-Elmer 137 G.

RMN: Varian A-60. Déplacements chimiques exprimés en ppm (δ) par rapport au TMS comme référence interne (s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet).

Iodure de méthyl-3
[*o*-hydroxy *N*-méthyl anilino]-2' méthyl-2' vinyl]-2
benzoxazolium **3a** ($X = I$).

24 g d'iodure de diméthyl-2,3 benzoxazolium sont dissous à chaud dans 25 cm³ de pyridine. Après dissolution, la pyridine

est évaporée sous vide et le solide jaune obtenu est recristallisé deux fois dans l'éthanol. On obtient 17 g de sel **3a** (93 %); cristaux jaune clair. F = 215 °C (21).

Iodure d'éthyl-3
[*o*-hydroxy *N*-éthyl anilino]-2' méthyl-2' vinyl]-2
benzoxazolium **3b** ($X = I$).

30 g d'iodure d'éthyl-3 méthyl-2 benzoxazolium sont dissous à chaud dans 30 cm³ de pyridine. Après dissolution on évapore

partiellement sous vide. Il cristallise de l'iode de pyridinium que l'on filtre et lave avec de la pyridine pour récupérer le sel **3b** retenu. Filtrat et pyridine de lavage sont rassemblés et évaporés sous vide. On obtient un produit pâteux qui est laissé plusieurs heures dans un exciccateur en présence d'acide sulfurique. Il est finalement repris par de l'éthanol absolu à chaud et par refroidissement il cristallise le sel **3b**. Rdt = 20,5 g (87 %); cristaux jaune clair. F = 195 °C (21).

Acétylméthylène-2 méthyl-3 benzoxazoline 5a.

2 g de sel **3a** (X = I) sont dissous dans 4 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N en chauffant au bain-marie. On ajoute ensuite 20 g de glace et neutralise jusqu'à un pH voisin de 5 avec du bicarbonate de sodium solide. On verse alors dans une ampoule à décanter contenant 25 cm³ de soude environ N, une pointe de spatule d'hydrosulfite de sodium et 60 cm³ de benzène. Après décantation, la phase aqueuse est encore traitée par 10 cm³ de benzène et ensuite on lave avec 20 cm³ d'eau les deux solutions benzéniques rassemblées. La phase benzénique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et évaporée sous vide. On obtient l'acétylméthylène **5a** sous forme d'huile qui cristallise très facilement dans l'éther. Rdt = 0,30 g (33 %); cristaux blancs. F = 108 °C.

Analyse C₁₁H₁₁NO₂: Calc. %: C 69,84 H 5,82 N 7,41
Tr. : 69,81 5,78 7,58.

UV (EtOH 96°): λ_m = 328 nm, ε_m = 51 700.

IR (KBr): ν_C = O à 1 631 cm⁻¹.

RMN (acétone D₆): CO — CH₃ (s) 2,21, N — CH₃ (s) 3,42, = CH — (s) 4,95, aromatiques (m) 7,17-7,53.

Acétylméthylène-2 éthyl-3 benzoxazoline 5b.

2 g de sel **3b** (X = I) sont dissous dans 4 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N en chauffant au bain-marie. Le mode opératoire pour obtenir l'acétylméthylène **5b** est le même que celui donné ci-dessus pour l'homologue **5a**. Rdt = 0,32 g (35 %); cristaux blancs. F = 130 °C.

Analyse C₁₂H₁₃NO₂: Calc. %: C 70,94 H 6,40 N 6,90
Tr. : 71,05 6,38 6,84

UV (EtOH 96°): λ_m = 329 nm, ε_m = 52 900.

IR (KBr): ν_C = O à 1 656 cm⁻¹.

RMN (acétone D₆): CH₃ de N — Et (t) 1,32, COCH₃ (s) 2,22, CH₂ de N — Et (q) 4,02, = CH — (s) 5,06, aromatiques (m) 7,10-7,53.

Iodure d'acétylméthyl-2 méthyl-3 benzoxazolium 4a.

6 g de sel **3a** (X = I) sont dissous dans 12 cm³ d'acide chlorhydrique 11 N en chauffant au bain-marie. La solution est ensuite abandonnée dans une capsule 2 jours à l'air. Il cristallise en fines aiguilles avec une molécule d'eau le sel **4a**. Rdt = 2,9 g. F = 125-130 °C.

Analyse C₁₁H₁₂INO₂, H₂O:

Calc. %: C 39,40 H 4,18 I 37,91 N 4,18
Tr. : 39,47 4,25 36,97 4,26.

Méthoxy-2 diméthyl-2,3 benzoxazoline 7a.

7,8 g de méthylsulfate de diméthyl-2,3 benzoxazolium (3/100 de mole), dissous dans 30 cm³ de méthanol, sont traités par 20 cm³ d'une solution 3 M de potasse dans le même alcool (2 équivalents). Le méthylsulfate de potassium qui cristallise est filtré. La solution méthanolique de la benzoxazoline formée est agitée dans une ampoule à décanter avec 60 cm³ de tétrachlorure de carbone et 100 cm³ d'eau. Par décantation on obtient la benzoxazoline en solution dans le tétrachlorure de carbone. Cette solution est lavée par 30 cm³ d'eau puis séchée sur du sulfate de sodium anhydre. Après avoir chassé sous vide et à froid le solvant, l'alcoxybenzoxazoline **7a** est distillée sous un vide voisin

de 10⁻⁴ mm de mercure. Elle bout alors à 58-60 °C. C'est un liquide visqueux légèrement jaune (F = 0 °C). Rdt = 2,7 g (50 %) (distillation moléculaire). Laisse à l'air, cette benzoxazoline se transforme très rapidement en *o*-acétylméthylaminophénol. Scellée sous azote, elle peut être conservée plusieurs mois dans le compartiment à glace d'un réfrigérateur (21).

Éthoxy-2 diméthyl-2,3 benzoxazoline 7b.

8,3 g d'iode de diméthyl-2,3 benzoxazolium sont traités dans 50 cm³ d'éthanol absolu par 20 cm³ d'une solution 3 M de potasse dans le même alcool. La benzoxazoline **7b** est obtenue en suivant le même mode opératoire que pour son homologue **7a**. Rdt = 2,25 g (39 %) (21).

Éthoxy-2 éthyl-3 méthyl-2 benzoxazoline 7c.

8,7 g d'iode d'éthyl-3 méthyl-2 benzoxazolium sont traités dans 50 cm³ d'éthanol absolu par 20 cm³ d'une solution 3 M de potasse dans le même alcool. On obtient la benzoxazoline **7c** en suivant le mode opératoire donné pour son homologue **7a**. Rdt = 2,18 g (35 %) (21).

Éthyl-3 méthoxy-2 méthyl-2 benzoxazoline 7d.

8,7 g d'iode d'éthyl-3 méthyl-2 benzoxazolium sont traités dans 50 cm³ de méthanol par 20 cm³ d'une solution 3 M de potasse méthanolique. La benzoxazoline **7d** formée est isolée et distillée comme son homologue **7a**. Rdt = 1,45 g (25 %) (21).

Iodure de diméthyl-3,3' oxacarboxyanine 9.
(R = CH₃, X = I).

0,7 g (1/400 de mole) d'iode de diméthyl-2,3 benzoxazolium, 1 cm³ d'orthoformiate d'éthyle et 10 cm³ de diméthylformamide (séché sur tamis moléculaire 4 Å) sont chauffés pendant 1 h 15 dans un bain d'huile à 120 °C. La solution d'oxacarboxyanine ainsi obtenue est versée dans 100 cm³ d'eau froide contenant 3 g d'iode de sodium. Il précipite la cyanine cristallisée en fines aiguilles orangées. Rdt = 0,45 g (83 %). Après une recrystallisation dans l'éthanol le rendement est de 70 %. λ_m = 485 nm (14). Si dans cette réaction on remplace le 1/400 de mole d'iode de diméthyl-2,3 benzoxazolium par 1/800 de mole de sel **3a** (X = I), on obtient sensiblement la même quantité d'oxacarboxyanine.

Iodure de méthyl-3
[(*o*-hydroxy N-méthyl anilino)-2' méthyl-2' vinyl]-2
benzothiazolium **12a**. (X = I).

14,6 g (1/20 de mole) d'iode de diméthyl-2,3 benzothiazolium, 13,8 g (1/20 de mole) d'iode de diméthyl-2,3 benzoxazolium et 12,3 g (3/20 de mole) d'acétate de sodium sec sont broyés ensemble et traités ensuite par 250 cm³ de méthanol à la température ambiante. Le tout est amené à sec sous vide sans dépasser 28 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le solide obtenu est broyé et lavé plusieurs fois à l'eau. On obtient 16,4 g (Rdt = 75 %) de sel **12a**; cristaux de couleur beige, F = 175 °C avec transformation en mésométhylthiacarboxyanine du type **11**. Ce sel est peu stable en solution et il est préférable de ne pas le recrystalliser.

UV (EtOH absolu): λ_m = 384 nm, ε_m > 49 800 (*).

(*) Les spectres des sels **12** évoluent lentement en fonction du temps. Ces coefficients d'extinction moléculaire ont été calculés à partir de spectres enregistrés dans les 10 mn qui suivent la mise en solution. Les spectres finaux semblent correspondre à ceux des acétylméthylène-2 benzothiazolines **14**. Il pourrait s'agir de l'hydrolyse des énamines **12** rendue possible, en solution très diluée, par des traces d'eau que l'alcool est susceptible de contenir (dans les solutions mères, vingt fois plus concentrées que les solutions spectrales, la transformation de ces énamines n'est perceptible que plusieurs jours après la mise en solution.)

Analyse $C_{18}H_{19}IN_2OS$:

Calc. % :	C 49,31	H 4,34	I 28,99	N 6,39	S 7,31
Tr. :	48,98	4,68	28,62	6,41	7,04.

Iodure d'éthyl-3

[(*o*-hydroxy *N*-méthyl anilino)-2' méthyl-2' vinyl]-2
benzothiazolium **12b** (X = I).

15,3 g d'iodure d'éthyl-3 méthyl-2 benzothiazolium, 13,8 g d'iodure de diméthyl-2,3 benzoxazolium et 12,3 g d'acétate de sodium sec sont broyés et traités par 250 cm³ de méthanol. Le sel **12b** est isolé en opérant de la même façon que pour son homologue **12a**. Rdt = 17,5 g (77 %); cristaux de couleur jaune-vert, F = 205 °C avec transformation en mésométhylthiacarbocyanine du type **11**.

UV (EtOH absolu): $\lambda_m = 385$ nm, $\epsilon_m > 50\,700$ (*).

Analyse $C_{19}H_{21}IN_2OS$:

Calc. % :	C 50,44	H 4,65	I 28,10	N 6,19	S 7,08
Tr. :	50,29	4,61	27,75	5,91	6,92.

Iodure de diéthyl-3,3' méthyl-9 thiacarbo-
cyanine **11b** (X = I).

a) 2,26 g (1/200 de mole) de sel **12b** (X = I) et 1,53 g (1/200 de mole) d'iodure d'éthyl-3 méthyl-2 benzothiazolium sont traités par une solution de 0,7 cm³ (1/200 de mole) de triéthylamine dans 25 cm³ de méthanol. On chauffe à reflux pendant 2 h puis abandonne une nuit au réfrigérateur. Il cristallise la mésométhylthiacarbocyanine **11b** en petits cristaux ayant l'aspect du cuivre en poudre. Rdt = 1,82 g (72 %). $\lambda_m = 543$ nm (14).

b) 1,38 g (1/200 de mole) d'iodure de diméthyl-2,3 benzoxazolium et 3,05 g (1/100 de mole) d'iodure d'éthyl-3 méthyl-2 benzothiazolium, traités par 1,4 cm³ de triéthylamine dans 25 cm³ de méthanol, conduisent, en opérant comme en a), à 1,47 g (58 %) de cristaux de la même mésométhylthiacarbocyanine **11b**.

Si dans a) et b) on remplace le méthanol et la triéthylamine par l'éthanol et l'éthylate de sodium, les rendements en mésométhylthiacarbocyanine sont alors de l'ordre de 80 %.

Iodure de triéthyl-3,3'9 thiacarbo-
cyanine **11c** (X = I).

1,45 g (1/200 de mole) d'iodure d'éthyl-2 méthyl-3 benzoxazolium et 3,05 g (1/100 de mole) d'iodure d'éthyl-3 méthyl-2 benzo-

thiazolium sont traités par 1,4 cm³ de triéthylamine dans 25 cm³ de méthanol. On chauffe à reflux pendant 2 h et refroidit. Il cristallise la mésométhylthiacarbocyanine **11c**. Rdt = 1,48 g (57 %). Cristaux noirs à reflets verts. $\lambda_m = 548$ nm (14). Si dans cette réaction on remplace le méthanol et la triéthylamine par l'éthanol et l'éthylate de sodium, le rendement est de 78 %.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2879.
- (2) J. R. OWEN, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2709.
- (3) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 3160.
- (4) J. BOURSON, *Bull. Soc. chim.*, 1971, p. 152.
- (5) S. HUNIG et H. HOCH, *Preparative Organic Chemistry*, 1970, **14**, (13), 241.
- (6) E. B. RAUCH, P. DICKINSON et J. A. WELSH, USP 3410848.
- (7) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 2868.
- (8) L. OLIVEROS et H. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 2815.
- (9) L. OLIVEROS et H. WAHL, Travaux non publiés (cinétique de l'hydrolyse des sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium en milieu organique).
- (10) W. KONIG et W. MEIR, *J. Prakt. Chem.*, 1925, **109**, 324.
- (11) F. M. HAMER, *J. chem. Soc.*, 1927, p. 2796.
- (12) A. BRUYLANTS, X. LEVIE, P. VAN BRANDT et J. M. VIGNERON, *Ind. Chim. Belge*, 1967, N° Spécial T 32, p. 149.
- (13) I. G. FARBEINDUSTRIE, BP 439359.
- (14) F. M. HAMER, *The cyanine dyes and related compounds*, John Wiley et fils New-York, 1964, pp. 153, 103 et 193.
- (15) J. METZGER, H. LARIVE, R. DENNILAULER, R. BARALLE et C. GAURAT, *Bull. Soc. chim.*, 1969, p. 2888.
- (16) L. G. S. BROOKER et F. L. WHITE, *J. amer. chem. Soc.*, 1935, p. 547.
- (17) L. G. S. BROOKER et F. L. WHITE, USP 2412139 (*C.A.*, **32**, 3713).
- (18) A. I. KIPRIANOV et F. S. BABITCHEV, *Zh. obshch. Khim.*, 1950, **20**, p. 145 (*C.A.*, **44**, 5871 g).
- (19) H. LARIVE et R. DENNILAULER, *Chimia* (Suisse), 1961, **15**, 115.
- (20) H. WAHL et J. J. VORSANGER, *Bull. Soc. chim.*, 1965, p. 3359.
- (21) L. OLIVEROS et H. WAHL, *Bull. Soc. chim.*, 1970, p. 345.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*.

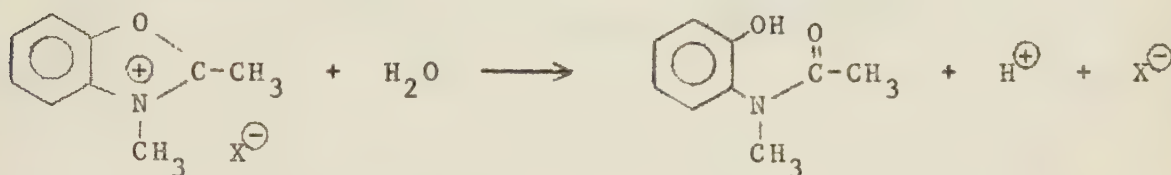
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 3^e trimestre 1971

Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

- CONCLUSION GENERALE -
=====

Les sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium sont très facilement décomposés par l'eau avec ouverture de l'hétérocycle selon l'équation globale :



La cinétique de cette hydrolyse, suivie par spectrophotométrie et potentiométrie, nous a fourni les résultats suivants :

- la réaction est du premier ordre par rapport au sel quaternaire.

La recyclisation de l'o-acétylméthylaminophénol n'est observable qu'en milieu très acide ($\text{pH} < 1$).

- la constante de vitesse apparente varie relativement peu avec le pH. On a trouvé expérimentalement que la relation $k_{\text{ap}} = f(\text{pH})$ est une droite dont l'expression est :

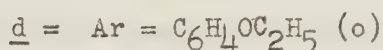
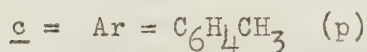
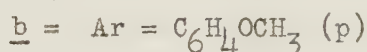
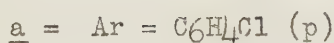
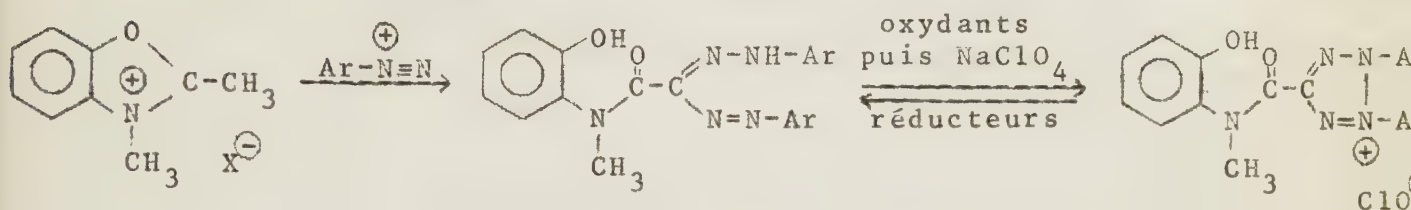
$$k_{\text{ap}} = -0,12 + 0,075 \text{ pH (mn}^{-1}\text{)}, \text{ pour } 2 \leq \text{pH} \leq 6$$

- l'énergie apparente d'activation est faible : $E_{\text{ap}} = 15,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

le pK_a de l'o-acétylméthylaminophénol a été calculé et a pour valeur $8,75 \pm 0,04$ à 23°C .

En nous aidant des résultats de cette étude cinétique nous avons pu étendre aux sels de diméthyl-2,3 benzoxazolium la réaction de double copulation en solution aqueuse des diazoïques sur ces sels. Cette réaction, si elle se fait facilement dans les séries du benzothiazole,

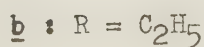
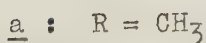
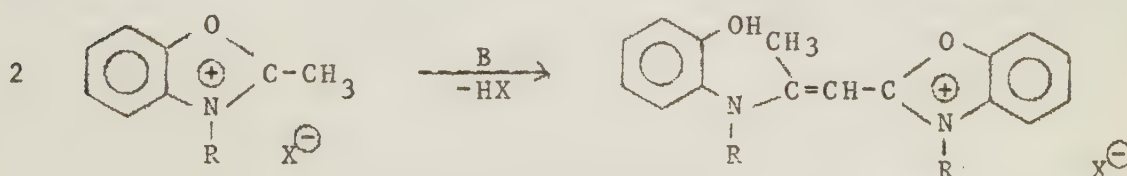
benzosélénazole, benzimidazole et de l'indolénine en milieu aqueux, n'avait pas pu être réalisée dans ces conditions avec les sels de benzoxazolium à cause de leur hydrolyse. Sous certaines conditions opératoires mais sans difficultés particulières, nous avons préparé, avec des rendements moyens de l'ordre de 60 %, cinq formazanes qui ont ensuite été oxydés en sels de tétrazolium.



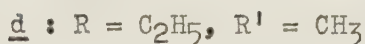
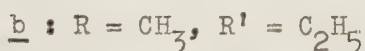
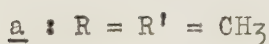
Ces formazanes sont des colorants rouges. Les caractéristiques de leurs spectres d'absorption dans le visible en solution éthanolique neutre et basique, ont été calculées.

Nous avons montré que le comportement des sels de méthyl-2 benzoxazolium sous l'action des bases en milieu anhydre diffère selon la nature du solvant :

- si le solvant est aprotique, ces sels conduisent très facilement à des énamines dont la formation implique l'existence transitoire de la base méthylène correspondante.



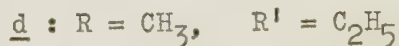
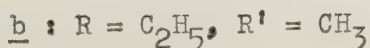
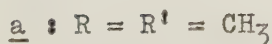
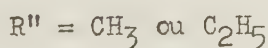
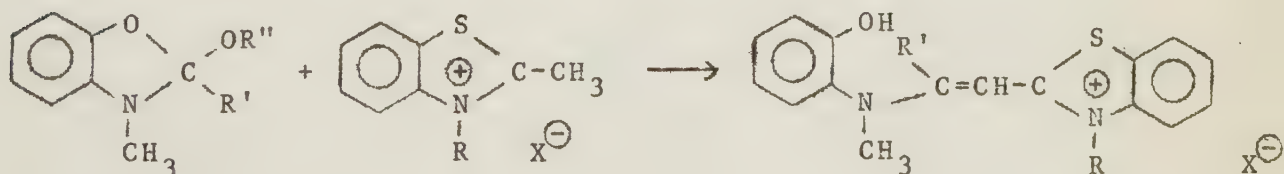
- dans les alcools inférieurs (méthanol ou éthanol) ces mêmes sels donnent naissance à des alcoxy-2 benzoxazolines qui sont relativement stables et isolables contrairement aux alcoxy-2 méthyl-2 benzothiazolines qui ne peuvent être obtenues qu'en solution très diluée.



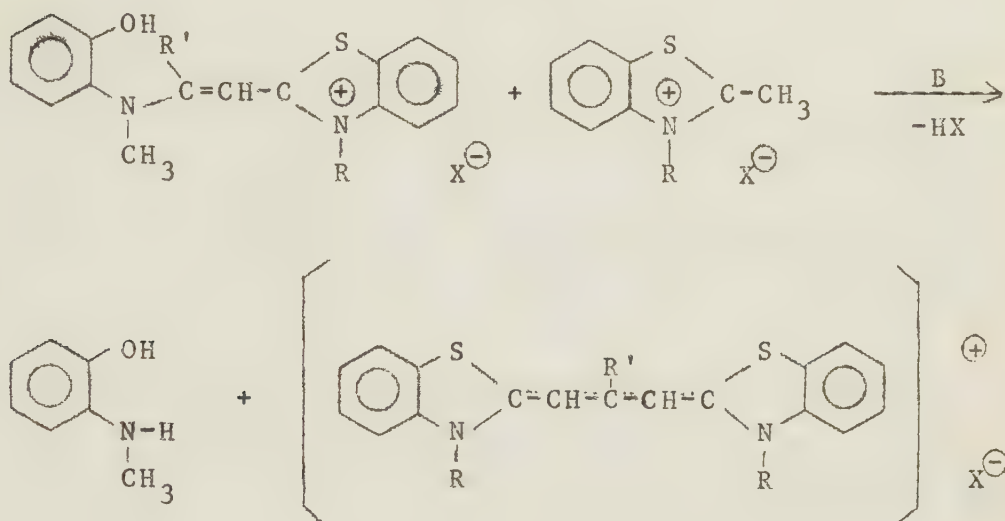
Nous avons également calculé les caractéristiques spectrales (UV et RMN) de ces alcoxybenzoxazolines et de ces énamines. Leurs spectres d'absorption dans l'ultraviolet ont la même allure générale, à un léger déplacement hypsochrome près, que ceux des composés analogues sulfurés.

La formation des alcoxy-2 benzoxazolines permet d'interpréter le mécanisme par lequel les sels de benzoxazolium apportent le groupement

$\overset{\text{R}'}{\text{C}} =$ dans la chaîne méthinique des mésothiacarbocyanines préparées à partir de sels de benzoxazolium et de méthyl-2 benzothiazolium dans l'éthanol basique. En effet, les alcoxy-2 benzoxazolines réagissent très aisément avec les sels de méthyl-2 benzothiazolium pour former une nouvelle énamine :



L'énamine ainsi formée réagit à son tour avec une autre molécule de sel de benzothiazolium pour conduire à une thiacarboxyanine mésosubstituée :



La synthèse des oxacarboxyanines à l'aide d'orthoformiate d'éthyle, qui se fait classiquement dans la pyridine, ne donne que des rendements ne dépassant guère 50 %. En remplaçant ce solvant par le diméthylformamide nous avons porté les rendements de cette réaction à 80 %.

Académie de Paris

UNIVERSITÉ de PARIS VI

II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITÉ

Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D . I . E . T . A . T
THESE DE : ES - SCIENCES . PHYSIQUES

NOM : O L I V E R O S

Prénoms : LAUREANO

né le 28 JUIN . . 19.38 à LOS . OLMOS . . (ESPAGNE) . Dép^t : - . . .

1ère THESE : . . . " CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SELS D'ALKYL-3
METHYL-2. BENZOXAZOLIUM. "

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :



Vu et Approuvé

PARIS, le . . 5. MAI . 1971.

Le Président

de l'Université de PARIS VI

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "AP" with a large flourish.

